Série A, N° 140
N° d'ordre :
162

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Louis BLANC
Ingénieur I. C. P.
Licencié ès sciences.

1re THÈSE. — Etude de quelques transformations observées au cours de la calcination des sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 14 Juin 1926 devant la Commission d'examen.

MM. CHABRIÉ ..... *Président.*
M. GUICHARD ... } *Examinateurs.*
MAUGUIN ... ... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

Série A, N° 140
N° d'ordre :
162

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Louis BLANC
Ingénieur I. C. P.
Licencié ès sciences.

1re THÈSE. — Etude de quelques transformations observées au cours de la calcination des sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Juin 1926 devant la Commission d'examen.

MM. CHABRIÉ..... *Président.*
M. GUICHARD ... } *Examinateurs.*
MAUGUIN ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires..
- P. PUISEUX.
- BOUSSINESQ.
- A. JOANNIS.
- H. LE CHATELIER.
- H. LEBESGUE.
- A. FERNBACH.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Professeurs.....

E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
HAUG.....	Géologie.
G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
Mme P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie générale.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PÉREZ	Zoologie.
LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
DANGEARD.....	Botanique.
MAURAIN.....	Physique du Globe.
MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
JULIA.....	Mathématiques générales.
JOB	Chimie générale.
N.....	Géographie physique.
N.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PECHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.
DEREIMS.....	Géologie.
DONGIER.....	Physique du globe.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MES FRÈRES

ÉTUDE DE QUELQUES TRANSFORMATIONS OBSERVÉES AU COURS DE LA CALCINATION DES SESQUIOXYDES DE FER, DE CHROME ET D'ALUMINIUM

Par Louis BLANC
Ingénieur I. C. P.
Licencié ès sciences.

INTRODUCTION

En mesurant la susceptibilité magnétique du sesquioxyde de fer R. Wallach avait constaté qu'elle variait avec le mode de préparation et la température de recuit de l'oxyde. Nous avons voulu vérifier ces résultats et voir si l'on observait des phénomènes analogues avec d'autres oxydes. C'est, en effet, un problème important de savoir si la méthode magnétique est capable dans ce cas de signaler des transformations qui n'auraient pas été décelées par les méthodes classiques ; l'analyse thermique différentielle, par exemple.

Nous avons fait nos expériences sur les oxydes précipités à froid et nous avons suivi leur évolution entre la température ordinaire et 1.000° environ au moyen du galvanomètre différentiel enregistreur Saladin-Le Chatelier. Les mesures de susceptibilité étaient faites avec la balance magnétique Curie-Cheneveau.

Cette étude nous a conduits à préciser différents phénomènes intéressants au sujet des oxydes de fer, de chrome et

d'aluminium, par exemple, la transformation avec incandescence des oxydes de fer et de chrome, nous avons aussi cherché à expliquer pourquoi le passage du $Cr^2O_\alpha{}^3$ bleu au $Cr^2O_\beta{}^3$ vert se faisait dans l'air à une température plus basse que dans le vide ou dans un gaz inerte ; nous avons dû pour cela refaire une étude des chromates de chrome, ainsi que du vert Guignet et de l'oxyde de chrome ferro-magnétique, tous encore bien mal connus.

Dans l'interprétation de nos résultats, nous avons tenu compte des diagrammes de rayons X publiés récemment par Böhm et par Hedwal sur quelques-uns des corps que nous avons étudiés ; malheureusement beaucoup de diagrammes n'ont pas encore été faits et nous n'avions pas à notre disposition les moyens d'appliquer cette technique à notre travail ; nous le déplorons car nous aurions pu très probablement obtenir ainsi d'utiles vérifications. Qu'il me soit permis en terminant d'exprimer toute ma reconnaissance à M. Georges Chaudron, sous-Directeur du laboratoire de chimie minérale au Collège de France qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses précieux encouragements.

Je tiens à témoigner ma vive gratitude à M. Henri Le Chatelier, membre de l'Institut, qui a eu l'extrême obligeance de présenter à l'Académie des Sciences quelques-uns des résultats contenus dans ce travail, à M. C. Matignon, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, qui a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire, à MM. les professeurs et préparateurs de l'Institut de Chimie de Paris qui m'ont initié à la pratique du laboratoire et m'ont encouragé à poursuivre des travaux originaux. Je veux encore remercier ici MM. Damiens, professeur à l'Ecole de Pharmacie, Chevallier, préparateur au Collège de France et Orcel, assistant au Muséum, pour les conseils qu'ils ont eu l'occasion de me donner.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS OBSERVÉES PAR L'ANALYSE THERMIQUE AU COURS DE LA CALCINATION DES OXYDES PRÉCIPITÉS.

Historique. — Dans la chimie des oxydes précipités on signale souvent un phénomène d'incandescence se produisant au cours de la calcination ; les produits ayant gardé même composition ont changé de couleur et perdu l'aptitude à se dissoudre dans les acides. Berzélius observant ce phénomène sur les oxydes de chrome, fer, molybdène, titane, zirconium et tantale l'attribua à des transformations moléculaires et lui donna le nom d'allotropie.

Lothar Wöhler (2) plus tard supposa que les oxydes précipitent à l'état colloïdal ; à une température de 540° les colloïdes sont tous détruits, il en résulte un accroissement des particules, d'où une énorme diminution de la surface se produisant avec dégagement de chaleur.

Riecke et Endell (3) émirent l'hypothèse que le phénomène exothermique était dû au passage de la forme amorphe à la forme cristalline.

Péan de Saint-Gilles (4) a mis en évidence que ces transformations peuvent, dans le cas du fer, se faire lentement au

---

(1) *An. Ph. Ch. Pogg.*, t. LXI, p. 1, 1844 ; *Progres de la chimie*, t. V, p. 2, 1840. Trad. Franç.

(2) *Zeit. Chem. Ind. Kolloïde*, t. XI, p. 241, 1912.

(3) *Cent. Min. Geol.*, p. 140, 1914.

(4) *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XLVI, p. 47, 1857.

sein de l'eau bouillante, les oxydes traités par cet auteur étaient passés du brun foncé au rouge vif, ils avaient perdu la propriété de donner lieu au phénomène d'incandescence.

Böhm et Niclassen [1] étudiant par l'analyse aux rayons X (méthode de Debye et Scherrer) les précipités d'hydroxydes et leur évolution plus ou moins longue dans l'eau en fonction de la température, les ont divisés en plusieurs catégories :

a) Oxydes cristallisant rapidement à l'ébullition, l'oxyde de fer, l'alumine et les oxydes de Sc, Be, Er, La, Nd ;

b) Oxydes cristallisant très difficilement, comme ceux de zircone, de thorium et de cæsium ;

c) Hydroxydes de zinc et de magnésium précipitant immédiatement à froid à l'état cristallin.

Dans un second mémoire Böhm [2] adopte l'hypothèse de Riecke, avant l'incandescence les produits ne donnaient pas de franges de diffractions, au contraire celles-ci apparaissent très nettement après la calcination ; en particulier Böhm distingue cinq diagrammes différents se rapportant au sesquioxyde de fer et à ses hydrates naturels :

a) Celui de l'oxyde précipité à froid, qui ne présente qu'une tache centrale sans franges, devant correspondre à un corps amorphe ;

b) Celui du produit précipité rapidement à chaud, ou précipité à froid et ayant vieilli pendant plusieurs années présentant des franges que l'auteur attribue à un sel ferrique basique.

c) Celui de l'oxyde obtenu après incandescence présentant un système de franges différentes de celles de *b*) dû à l'oxyde cristallin rouge ;

d) Et deux diagrammes différents obtenus avec les hydrates naturels de fer.

---

(1) *Zeit. anorg. Chem.*, t. CXXXII, p. 2, 1924.
(2) *Zeit. anorg. Chem.*, t. CXLIX, p. 217, 1925.

Nous avons repris l'étude du phénomène d'incandescence par l'analyse thermique différentielle à l'aide du galvanomètre double enregistreur Saladin-Le Chatelier [1] qui permet d'enregistrer des phénomènes thermiques extrêmement petits.

Etude de ces précipités par l'analyse thermique différentielle. — Deux grammes du produit à étudier, préalablement broyé et séché, étaient tassés dans un petit tube de silice de 6 mm. de diamètre et de 30 mm. de long, on y introduisait le couple des températures et une des soudures du couple différentiel, l'autre soudure étant avec la masse de comparaison dans un tube identique au premier. Les deux tubes de silice étaient bouchés avec de petits tampons d'amiante.

Le corps de comparaison devant être absolument stable et devant avoir une masse spécifique aussi voisine que possible de celles de nos poudres, nous avons employé de l'oxyde de chrome Cr^2O^3, calciné plusieurs heures au four Méker ; le produit ainsi obtenu restait exempt d'eau et de gaz d'adsorption, nous avons constaté que cette précaution est très utile, la présence de matières étrangères s'éliminant au cours de la chauffe donne lieu à des absorptions de chaleur, celles-ci se produisant dans la masse étalon se manifesteraient sur nos courbes comme des phénomènes exothermiques relatifs aux corps étudiés.

Les deux tubes de silice étaient mis, pour assurer un chauffage uniforme, dans une même gaine de nickel placé au centre d'un petit four à enroulement de nichrome ; les deux extrémités du four étant bien calorifugées par de l'amiante, la température pouvait s'élever à 1.000° en une heure. Les couples étaient en platine et platine-rhodium et isolés par de petits tubes capillaires de silice.

Etant donné les dimensions de l'échelle des températures

---

[1] *Rev. de Métallurgie*, t. I, p. 134, 1904, et t. IX, p. 135, 1912.

la lecture de nos plaques ne nous permettait d'évaluer nos résultats qu'à 10° près (1).

Un dégagement de chaleur dans le corps étudié écarte la courbe d'analyse thermique au-dessus de l'horizontale, une absorption se traduit d'une manière inverse (2).

Afin de vérifier que les anomalies observées n'étaient pas accidentelles, chacune de nos courbes a été reproduite plusieurs fois ; nous avons aussi répété les préparations afin d'étudier l'influence de certaines impuretés.

Les principaux phénomènes exothermiques que nous rencontrerons sont dus à des décompositions, ou à des transformations irréversibles (celles-ci très rapides en général se traduiront sur nos courbes par des droites ascendantes presque verticales). Comme tout phénomène spontané, l'incandescence dépend des conditions initiales dans lesquelles nous plaçons nos poudres (conditions de tassement, vitesse d'échauffement), aussi en répétant nos expériences nous avons observé des écarts de température pouvant atteindre 25°.

Les phénomènes endothermiques sont dus à la décomposition des sels ou d'hydrates (cette dernière réaction se faisant à température constante elle se traduira sur nos courbes par des droites descendantes verticales) une absorption de chaleur peut être aussi due à la perte d'eau et de gaz adsorbés,

---

(1) L'axe des températures de nos plaques était gradué à l'aide des repères thermométriques suivants (points d'ébullition ou de fusion) : H^2O, 100° ; $C^{10}H^8$, 218° ; $Cr^2O^7K^2$, 397° ; S, 447° ; Al, 650° ; NaCl, 800°.

(2) La courbe théorique enregistrée par cet appareil devrait être pour un corps ne donnant lieu à aucun phénomène thermique à l'échauffement comme au refroidissement une droite horizontale. MM. Portevin et Bernard (*Rev. Métallurgie*, t. XVI, p. 175, 1919) ont indiqué que dans la pratique ceci ne se réalisait pas toujours étant donné les difficultés d'avoir deux corps de même masse spécifique et placés dans le four dans deux zones d'égales températures ; et par suite les meilleures courbes étaient des cycles fermés très aplatis formés de deux branches symétriques par rapport à l'horizontale passant par l'origine.

le phénomène débute alors dès la température ordinaire et présente à 100° une inflexion caractéristique.

Dans d'autres cas, comme nous le verrons par la suite l'eau et les gaz peuvent encore être retenus à l'état d'eau et de gaz d'interposition, que seul un chauffage à température élevée peut éliminer ; ce phénomène acquiert une grande importance dans le cas où les produits précipités sont des hydroxydes volumineux comme la zircone.

Sur nos courbes nous distinguons donc l'eau d'hydratation, d'adsorption et d'interposition.

Les sesquioxydes de fer et de chrome. — Nous avons repris sur l'oxyde de fer précipité à froid de sa solution de nitrate les analyses thermiques déjà faites par Ruby Wallach. Ce produit nous a donné la courbe (I) où nous observons à 100° en *a*, comme sur tous les corps que nous étudierons par la suite et qui ont été précipités et séchés à froid, une forte absorption de chaleur s'accentuant à 100° et correspondant au départ d'eau simplement adsorbée. Puis vers 400° en *b* on note le dégagement de chaleur correspondant à l'incandescence. Sur la courbe (II) d'un oxyde précipité, qui a été maintenu pendant 10 heures dans l'eau bouillante, on remarque encore en *b* un phénomène exothermique, paraissant pourtant toujours plus faible que dans le cas de l'oxyde précipité à froid.

Un oxyde recuit 12 heures à 260° est passé du brun au rouge brique ; à l'analyse thermique on ne remarque plus rien à 400°.

L'oxyde de chrome qui a servi à nos analyses thermiques, ainsi qu'à toutes les expériences qui vont suivre, a été précipité d'une solution de chlorure chromique par de la soude, puis longuement lavé pour éliminer dans la mesure du possible l'alcali en excès et le chlorure de sodium (les eaux de lavage ne précipitaient plus l'azotate d'argent), enfin il a été

séché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique [1].

L'oxyde ainsi préparé est bleu, facilement soluble dans

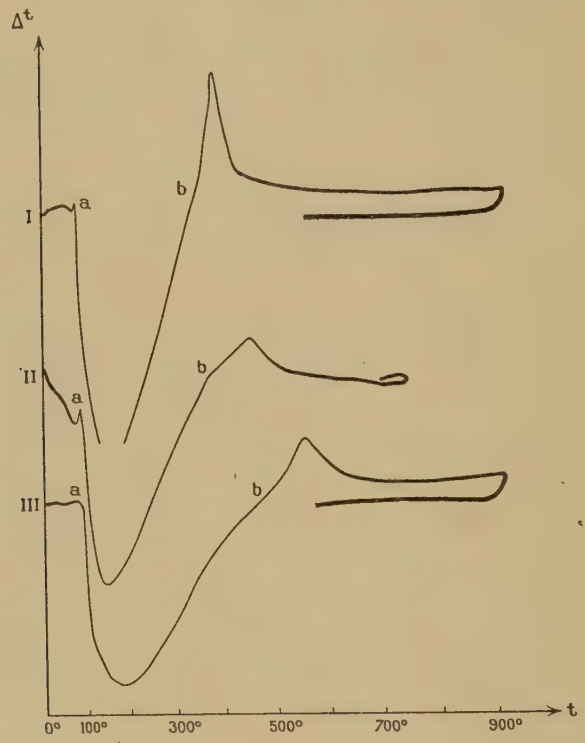

Fig. 1.

I. Sesquioxyde de fer précipité à froid.
II. Sesquioxyde de fer précipité à chaud.
III. Sesquioxyde chrome : *a*) eau d'adsorption, *b*) incandescence.

les acides. Il donne à l'analyse thermique la courbe (III) où on note vers 500° en *b* un dégagement de chaleur. Après la

[1] Par la suite nous avons pris à l'égard des autres oxydes de chrome, et des dérivés de l'acide chromique, les mêmes précautions, afin d'être assurés qu'aucune transformation ou altération, n'ait atteint nos produits depuis le moment de leur séparation des solutions où ils ont pris naissance.

calcination l'oxyde est devenu vert olive il n'est plus alors soluble que dans SO^4H^2 bouillant.

L'alumine, la silice et la zircone. — Nous avons repris sur l'alumine une étude analogue ; l'oxyde, précipité à froid d'une solution de sulfate, essoré et longuement lavé à l'eau, a été séché à la température ordinaire dans le vide. L'analyse thermique d'un échantillon nous a donné la courbe (IV) sur laquelle on remarque, outre le départ d'eau d'adsorption à

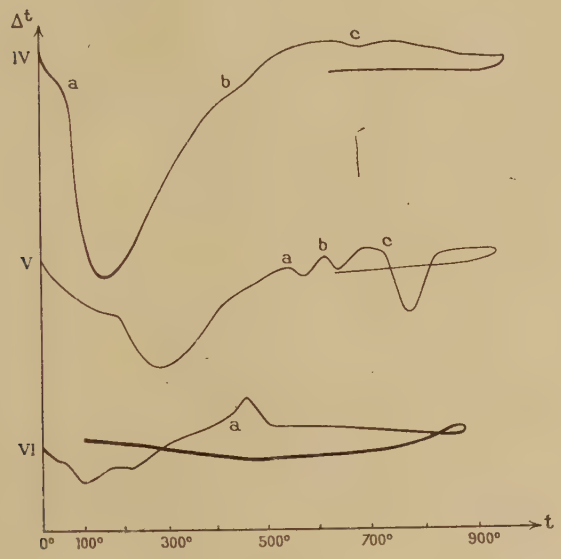

Fig. 2.

IV. Alumine précipitée à froid : *a*) eau d'adsorption.
V. Zircone précipitée à froid : *a*) *b*) *c*) eau d'interposition.
VI. Oxyde de zinc précipité à froid : *a*) transformation.

100° en *a*, deux phénomènes endothermiques à 450° et à 750° en *b* et *c* (1) ; au cours d'expériences analogues, que nous

(1) Nous expliquons au paragraphe de la déshydratation à quelles réactions on peut attribuer les points *b* et *c*.

exposerons par la suite et portant sur différents échantillons d'alumine, nous n'avons jamais pu déceler de phénomène exothermique identique à ceux étudiés pour les oxydes de fer et de chrome et correspondant à une incandescence.

Des essais faits sur la silice et la zircone précipités n'ont montré, de même, des dégagements de chaleur au cours de la calcination.

La courbe (V) représente l'analyse thermique d'un échantillon de zircone on y remarque, en *a*, *b*, *c*, trois absorptions de chaleur consécutives que nous avons attribué au départ de l'eau interposée.

L'oxyde de zinc. — La courbe (VI) a été obtenue avec de l'oxyde de zinc précipité, elle présente à 450°, en *a*, un dégagement de chaleur. Le précipité blanc est resté après calcination jaune pâle.

Déplacement de la température d'incandescence du sesquioxyde de chrome précipité. — Si au cours de l'analyse thermique du sesquioxyde de chrome précipité, on arrête le chauffage du four au-dessous de 550°, on retire du tube de silice une poudre verte sale capable de dégager de l'oxygène avant de donner le Cr^2O^3 vert olive à l'état pur. Aussi rapidement que nous chaufferons à l'air le sesquioxyde précipité nous obtiendrons toujours aussitôt après l'incandescence un oxyde vert impur, mélangé d'un produit noir.

Il nous a paru alors intéressant de calciner dans une atmosphère inerte ou mieux dans le vide l'oxyde précipité. A cet effet nous nous sommes servis du four à chauffage dans le vide de MM. Garvin et Chaudron [1]; le chauffage de notre poudre étant accompagné d'un gros départ d'eau et de gaz d'absorption (38 o/o environ du poids total) il se produit dans ces conditions un bouillonnement avec projections

---

[1] Garvin et Chaudron, *Journal de Physique*, 1923.

hors du creuset d'une grande partie du produit, pour éviter ce phénomène le creuset était bouché avec un petit tampon d'amiante. A l'aide d'un couple plongeant dans la masse nous avons suivi la loi d'échauffement de l'oxyde, nous avons ainsi observé que l'incandescence était reportée vers 700° soit environ 200° plus haut qu'en présence d'oxygène.

Cette expérience confirme donc celle de Krüger [1] qui avait obtenu une élévation de la température de transformation en chauffant l'oxyde dans l'azote, elle nous a conduit à étudier les produits d'oxydation du sesquioxyde, les réactions qui leur donnent naissance, ainsi que leurs propriétés principales ; ces produits comme nous le verrons s'obtiennent aussi par voie humide ou par désoxydation de l'acide chromique.

Conclusion. — Nos expériences sur un grand nombre de corps précipités n'ont indiqué de dégagement de chaleur au cours de la calcination que comme un fait exceptionnel, qu'on rencontre sur les sesquioxydes de fer, de chrome et sur l'oxyde de zinc, au contraire l'alumine, la silice, la zircone ne donnent lieu à aucun phénomène exothermique.

Il ne nous est donc pas possible d'admettre toutes les conclusions formulées par Böhm ; en effet, d'après lui, l'oxyde de zinc précipité est cristallin, or il donne pourtant, comme nous l'avons vu un dégagement de chaleur très net. D'autre part sur la zircone, la silice et plus particulièrement encore sur l'alumine, qui d'après le même auteur précipitent à froid à l'état colloïdal nous n'avons pu observer de phénomène exothermique au cours de la calcination. De plus cet auteur a montré qu'après un long vieillissement à froid ou un passage rapide dans l'eau bouillante, Fe^2O^3 donnait des spectres distincts de ceux du sesquioxyde calciné, pour notre part nous avons observé, courbe (II) que même après un séjour

---

[1] Krüger, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 52, 219, 1844.

prolongé à l'ébullition on notait encore à la calcination un phénomène exothermique [1].

L'hypothèse la plus vraisemblable est que les oxydes capables de fournir un brusque dégagement de chaleur au cours de la calcination, existent sous deux formes allotropiques [2], nous appellerons α la forme métastable et β la forme stable, chacune d'elles pouvant exister, sous les modifications amorphe et cristallisée.

Ainsi nous considérerons en nous aidant des résultats obtenus par Böhm, les transformations :

$Fe^2O_\alpha{}^3$ (amorphe) à 100^0 donne $Fe^2O_\beta{}^3$ (cristallin).
$\rightarrow$

$Fe^2O_\alpha{}^3$ (cristallin) à 400^0 donne $Fe^2O_\beta{}^3$ (cristallin).
$\rightarrow$

$Cr^2O_\alpha{}^3$ (amorphe) à 700^0 donne $Cr^2O_\beta{}^3$ (cristallin).
$\rightarrow$

ZnO_α (cristallin) à 500^0 donne ZnO_β (cristallin).
$\rightarrow$

---

(1) Même si l'on suppose comme Böhm que le précipité est un chlorure basique cristallisé il est impossible de concevoir que celui-ci se décompose avec dégagement de chaleur si l'on ne veut admettre l'existence de deux formes de Fe^2O^3.

(2) Ces transformations allotropiques sont irréversibles, et la température à laquelle nous notons sur nos courbes ce phénomène est celle où il acquiert une grande vitesse.

APPENDICE AU CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DES PRÉCIPITÉS

Historique. — M. Guichard [1] a étudié, par une méthode cinétique à l'aide d'une balance à compensation hydrostatique, la déshydratation de l'alumine précipitée dans différentes conditions. De ses expériences il a conclu que dans le système eau-alumine l'eau peut-être totalement adsorbée, ou partiellement adsorbée et partiellement combinée il existe : un hydrate à $3H^2O$ obtenu par précipitation à froid, se détruisant entre 50° et 100° pour donner un hydrate à $2H^2O$, décomposable à son tour au-dessus de 200°, ou au cours d'un séjour prolongé dans l'eau bouillante ; l'hydrate à $3H^2O$ se détruit dans le vide dès la température ordinaire.

Böhm [2] a comparé les produits minéraux aux précipités par la méthode des spectres de diffractions obtenus aux rayons X. Il a montré que l'oxyde qui se précipite lentement à froid des solutions d'aluminate de soude est un hydrate de formule Al^2O^3, $3H^2O$, ou $Al(OH)^3$, identique à l'hydrargillite. A froid, par l'ammoniaque, il se précipite des solutions de sels d'aluminium une masse colloïdale, tandis qu'à chaud on sépare un corps donnant à l'analyse la formule Al^2O^3, $2H^2O$ qui en vieillissant donne un nouvel hydrate cristallisé stable à 200° : Al^2O^3, $1H^2O$ ou $AlO(OH)$ analogue à la bauxite.

---

(1) *B. Soc. Chim.*, t. XXXVIII, p. 251, p. 385, 1925.
(2) *Zeit. anorg. Chem.*, t. XLIX, p. 203, 1925.

Etude par l'analyse thermique du système eau-alumine. — Nos essais ont d'abord porté, pour vérifier notre technique, sur des hydrates bien définis comme le plâtre [1] ; sur la courbe (VII), obtenue avec ce produit nous distinguons : un départ d'eau adsorbée, branche de courbe qui possède à 100°, en *a*, le point d'inflexion caractéristique correspondant à l'accroissement de vitesse dans l'élimination de l'eau, et à 160°, en *b*, une nouvelle absorption de chaleur, représentée par une droite presque verticale, et due à la décomposition de l'hydrate SO^4Ca, $1/2H^2O$.

Puis nous avons étudié la déshydratation des alumines naturelles :

Sur un échantillon de bauxite de formule Al^2O^3, $1H^2O$, courbe (IX), nous notons vers 500°, en *b*, une déshydratation ; à 350°, en *a*, on remarque une faible absorption de chaleur que nous avons attribuée à la présence dans notre échantillon d'hydrate ferrique [2].

Sur un échantillon d'hydrargillite provenant du Brésil de formule Al^2O^3, $3H^2O$, courbe (X), nous notons une première déshydratation au-dessous de 100° en *a* (Celle-ci n'est pas à confondre avec un départ d'eau adsorbée, elle ne présente en effet pas d'inflexion à 100°, d'ailleurs dans ce cas, comme dans celui de la gœthite, le minéral n'avait été broyé que quelques instants avant sa déshydratation, afin d'éviter l'absorption de l'humidité de l'air). On observe encore à 250°, en *b*, une deuxième absorption de chaleur, suivie d'une troisième à la même température que pour la bauxite c'est-à-dire à 500°, en *c*.

Sur différents échantillons d'alumine préparés au laboratoire nous avons obtenu les résultats suivants :

---

[1] MM. Jolibois et Lefebvre (*C. R.*, t. CLXXVI, pp. 1317 et 1476, 1923) ont déjà étudié la déshydratation du gypse et la cuisson du plâtre, appliquant aussi la même méthode.

[2] Sur un échantillon de gœthite provenant d'Alban de la Fraysse (Tarn) et de formule Fe^2O^3, $1H^2O$ on observe courbe (VIII) une déshydratation vers 350 en *a*.

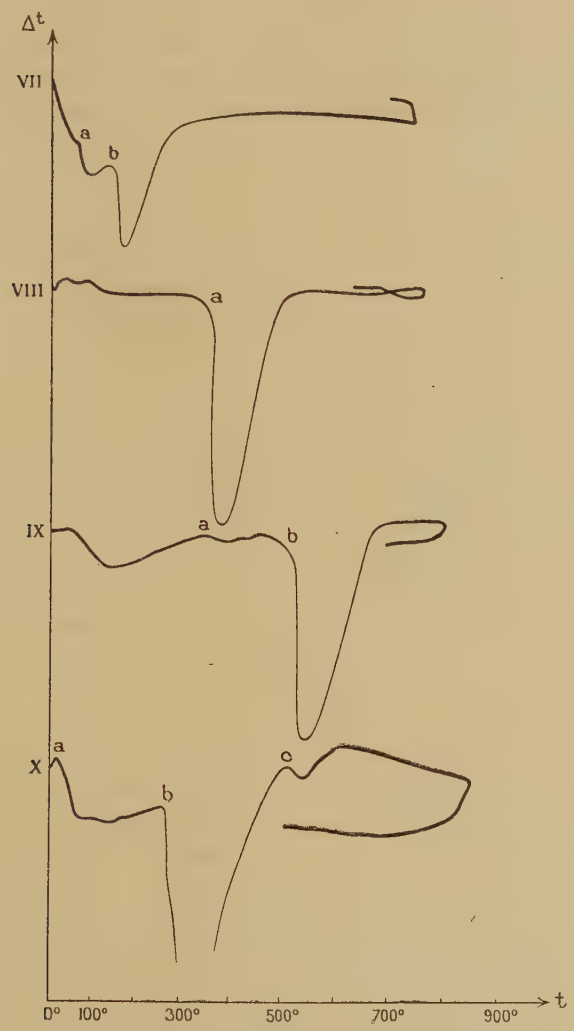

Fig. 3.

VII. Plâtre : *a*) eau d'adsorption, *b*) décomposition de SO^4Ca, $1/2H^2O$.
VIII. Gœthite : *a*) décomposition de F^2O^3, $1H^2O$.
IX. Bauxite : *a*) décomposition de F^2O^3, $1H^2O$, *b*) de Al^2O^3, $1H^2O$.
X. Hydrargilite : *a*) décomposition de $Al(OH)^3$, *b*) Al^2O^3, $2H^2O$, *c*) de Al^2O^3, $1H^2O$.

A) Une alumine, précipitée à froid de la solution de sulfate, lavée longuement à l'eau, essorée, et séchée dans le vide à la température ordinaire en présence d'anhydride phosphorique a donnée la courbe (XI) on y remarque une grande absorption de chaleur à 100°, en *a*, due à l'eau adsor-

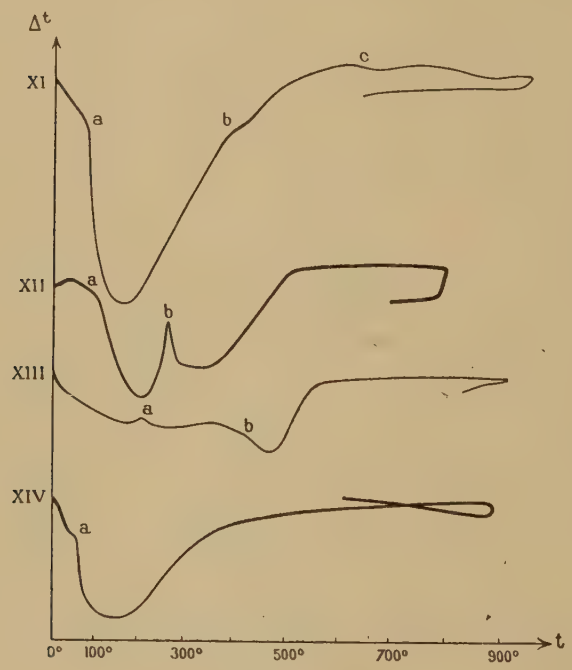

Fig. 4.

XI. Alumine précipitée à froid : *a*) eau d'absorption, *b*) décomposition de Al^2O^3, $1H^2O$, *c*) du sulfate basique d'Alumine.

XII. Alumine précipité à l'ébullition : *a*) eau d'adsorption, *b*) décomposition de Al^2O^3, $2H^2O$.

XIII. Alumine maintenue dans l'eau bouillante : *a*) décomposition de Al^2O^3, $2H^2O$, *b*) de Al^2O^3, $1H^2O$.

XIV. Alumine provenant de l'oxydation de l'amalgame d'Al : *a*) eau d'adsorption.

bée, et vers 450°, en *b* un point d'inflexion, à 750° en *c* un troisième phénomène endothermique correspondant à la des-

truction du sulfate basique insoluble toujours formé au cours des précipitations à froid.

B) Une alumine, précipitée à chaud, lavée à l'eau bouillante, essorée et séchée à l'étuve à 80°, a donné la courbe (XII) où on note un départ d'eau adsorbée à 100°, en *a*, et une déshydratation à 200°, en *b*.

C) Un échantillon de l'alumine B a été laissé au sein de l'eau bouillante pendant 15 heures, puis séché à l'évuve à 80°, il a donné la courbe (XIII) ou on remarque : que la déshydratation à 200°, en *a*, a partiellement disparu, on note à 450°, en *b*, un accroissement du point d'inflexion noté sur la courbe (XI).

D) L'alumine qui a servi à ces expériences a été obtenue par oxydation de l'aluminium amalgamé, un échantillon de ce métal à 99,7 o/o, fraîchement décapé, a été frotté avec quelques globules de mercure, la surface brillante s'est immédiatement hérissée de filaments d'alumine, au bout de six heures la réaction s'est pratiquement arrêtée.

Avec un échantillon de cette alumine nous avons obtenu la courbe (XIV) où nous remarquons seulement, en *a*, le départ d'eau adsorbée [1].

Conclusion. — Si nous rapprochons les résultats obtenus avec les précipités et les minéraux nous notons trois températures distinctes de déshydratation : 50°-250° et 500°.

Comparant nos résultats à ceux obtenus par M. Guichard et par Böhm nous supposerons que dans le système eau-alumine nous devons considérer :

a) Al^2O^3, $3H^2O$ qui se précipite, à froid à l'état amorphe, des solutions de sel d'aluminium par les alcalis ; Al^2O^3, $3H^2O$ cristallisé (hydrargillite), se décompose vers 60°.

b) Al^2O^3, $2H^2O$ qui se précipite à chaud à l'état amorphe

(1) R. Jourdain, *C. R.*, t. C, p. 391, 1910, avait déjà montré que cet oxyde ne contient que de l'eau adsorbée.

des solutions d'un sel d'aluminium par les alcalis se déshydratant rapidement à 200°.

c) Al^2O^3, $1H^2O$ obtenu par déshydratation lente des hydrates à 3 et 2 molécules d'eau, entre 100 et 200°, même au sein de l'eau, ce produit est cristallisé et analogue à la bauxite, il se déshydrate complètement au-dessus de 500°.

d) Al^2O^3 anhydre s'obtient par calcination des hydrates ou par oxydation à l'air de l'amalgame d'aluminium.

L'examen de nos courbes et la comparaison, même très approximative, des absorptions de chaleur observées, nous fait supposer que la déshydratation ne suit pas d'une façon parfaitement régulière la suite des stades 3-2-1-H^2O, suivant les conditions de préparations ou de calcination des produits il se peut que le passage d'un hydrate à un hydrate inférieur soit accompagné de la formation d'alumine anhydre. Sur la courbe (XII) l'on n'observe pas l'hydrate à $1H^2O$, enfin sur la courbe (X) de l'hydrargillite, l'absorption de chaleur due à la destruction à 500° de $1H^2O$ est, relativement à ce que l'on peut observer sur la bauxite, très faible.

CHAPITRE II

L'OXYDATION DU SESQUIOXYDE DE CHROME PRÉCIPITÉ

Dans le chapitre précédent nous avons montré que l'incandescence du sesquioxyde de chrome avait lieu dans le vide 250° plus haut que dans l'air. Nous essayons dans ce chapitre de préciser les propriétés des produits d'oxydation du sesquioxyde de chrome et surtout de reconnaître les réactions qui provoquent à l'air à 500° la transformation du $Cr^2O_\alpha{}^3$(bleu) en $Cr^2O_\beta{}^3$ (vert).

Historique. — Mauss [1] avait déjà dit que la précipitation du chromate neutre de potasse par les sels de chrome ou de fer conduisait à des chromates définis. Elliot et Storer ont repris dans une importante série de publications l'étude de ces corps, ils ont séparé et analysé les produits ainsi préparés et montré qu'à froid il se formait des chromates, correspondant à la formule générale $1CrO^3$; $1Me^2O^3$, hydrolysés par l'eau bouillante pour donner $1CrO^3$; $2Me^2O^3$. Manchott et Krauss étudiant après Moissan l'oxydation du sesquioxyde précipité ont obtenu à l'air en quelques heures vers 300° un composé de formule CrO^2.

Dans le tableau que nous joignons à ce texte, nous avons rassemblé les différents degrés d'oxydation, jusqu'ici supposés, du chrome entre Cr^2O^3 et CrO^3, avec leurs modes de préparation, ne gardant du très grand nombre de mémoires que les principaux.

---

[1] Mauss, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. IX, p. 127, 1827.

Formule condensée	Formule développée	Préparations	Auteurs	Mémoires
CrO^2			Vauquelin	
Cr^6O^{15}	$4CrO^3,Cr^2O^3$	Décomposition de CrO^3 entre 300 et 350°.	K. Honda	*Sc. Rep. Tohoku*, t. 4, p. 97, 1915.
Cr^5O^{12}	$3CrO^3,Cr^2O^3$	Chromate normal.		
Cr^4O^9	$2CrO^3,Cr^2O^3$	Décomposition de CrO^3 (masse magnétique).	I Shukof	*C. R.*, t. 146, p. 1396, 1908.
Cr^3O^6 ou CrO^2	CrO^3,Cr^2O^3	Oxydation à l'air de l'oxyde Cr^2O^3 précipité.	Moissan	*An. Ch. Ph.* [3], t. 11, p. 199, 1880.
			Manchot et Krauss	*Berichte*, t. 39, p. 1352, 1906.
		Décomposition lente à 190° de $Cr^2O^7Am^2$	Ball	*Proc. Chem. Soc.*, t. 24, p. 136, 1908.
			Moles et Gonzales	*An. soc. espanola Fisquim*, t. 21, p. 204, 1923.
Cr^5O^9	$CrO^2,2Cr^2O^3$	Réduction de CrO^3 ou de ses sels par ($NO,S^2O^3Na^2$ $SnCl^2$ C^2H^5OH KI).	Traube	*An. Ch. Ph. Lieb*, t. 60, p. 108, 1848.
		Précipitation de CrO^4K^2 par un sel chrome.	Elliot et Storer	*Chem. News*, t. 6, p. 221, 1862.
			Ridler	*Chem. News*, t. 36, p. 129, 1924.
		(Opérations faites à froid ou précipités séchés à l'étuve).	Meerburg	*Zeit. anorg. Chim.*, t. 54, p. 31, 1907.
		Réduction de CrO^3 ou de ses sels.		
		Précipitations de CrO^4K^2 par un sel de chrome.	Kopp	*Chem. News*, t. 11, p. 16, 1865.
			Popp	*An. Ch. Ph. Lieb.*, t. 156, p. 90, 1871.
		(Opérations faites à l'ébullition, précipités séchés à froid).	Elliot et Storer	*Chem. News*, t. 6, p. 221, 1862.
masse	magnétique	Décomposition de CrO^2Cl^2 ou Décomposition de CrO^3.	Wöhler, Geuther, Shukof, R. Honda, Sone, Ishivara	voir chapitre de l'oxyde magnétique de chrome
Cr^2O^3	α	Précipitation par les alcalis d'un sel de chrome.	Berzelius	voir chapitre des transformations des oxydes
	β	Calcination du Cr^2O^3 α ou de ses sels ou de CrO^3.	»	
		Calcination d'un mélange de B^2O^3 avec $Cr^2O^7K^2$ ou $Cr^2O^7Am^2$.	Guignet-Wöhler	voir chapitre de Vert Guignet

Technique expérimentale. — Chaque produit était analysé par décomposition dans le vide ; on pesait le résidu de sesquioxydes calcinés et l'on mesurait le volume d'oxygène dégagé. Cette méthode nous a paru préférable à celle qui consiste à attaquer ces produits par un alcali pour séparer l'acide et la base qu'on dose isolément.

L'appareil qui nous a servi à faire ces analyses nous a aussi permis de suivre la décomposition en fonction de la température. La figure (5) représente le dispositif employé.

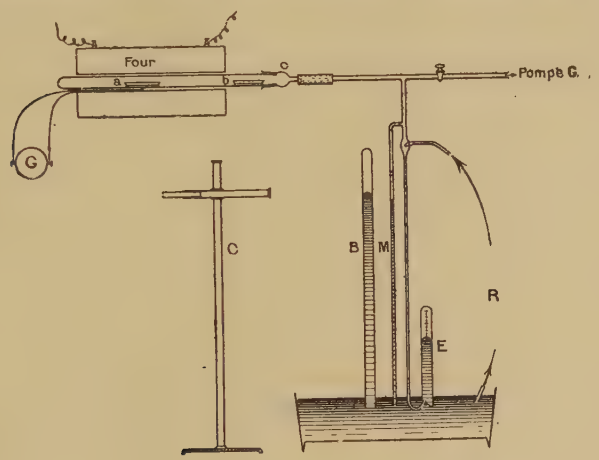

Fig. 5.

F = four à enroulement de platine.
G = galvanomètre.
C = cathétomètre au 1/20 de millimètre.
E = éprouvette pour recueillir les gaz.
B = baromètre.
M = manomètre.
c = capuchon en pyrex rodé sur le tube de porcelaine.
R = remontée Verneuil actionnant la trompe à chute de mercure.
*p*G = pompe rotative Gaiffe.
a = nacelle contenant le chromate à étudier.
b = nacelle contenant la potasse fondue.

Les mesures de température étaient faites à l'aide d'un couple en Pt, Pt — Rh placé entre le four et le tube de porcelaine, les erreurs dues à l'épaisseur de ce dernier ne sont pas négli-

geables, dans le cas où les mesures sont faites au cours de la chauffe ou du refroidissement elles peuvent atteindre une vingtaine de degrés.

Le volume total était de 490 cm., on y pouvait conserver un vide de 1/10 de millimètre pendant une semaine. Nous avons constaté qu'après plusieurs chauffes notre tube de porcelaine ne dégageait plus de quantités appréciables de gaz.

La calcination des poudres préparées à basse température éliminant comme nous le verrons plus loin de grosses quantités de vapeur d'eau et de gaz carbonique, nous placions dans les extrémités froides du tube de porcelaine des nacelles contenant de la potasse fondue ; dans ces conditions l'analyse des gaz pompés après la décomposition des oxydes donnait des compositions voisines de 98 à 99 o/o d'oxygène (cet élément étant dosé sur la cuve à mercure par l'acide pyrogallique et la potasse).

Ces précautions étant prises, l'oxygène libéré étant considéré comme pur, nous pouvions suivre la décomposition de nos produits en fonction de la température, en notant les pressions à l'intérieur de l'appareil, cette méthode nous ayant paru dans ce cas, plus précise que celle des pesées.

Les produits étaient placés dans de petites nacelles tarées qu'on repesait après les décompositions dans le vide, les pesées étaient faites à 1 mg. près, les poids des matières analysées étant d'environ 0 g. 5, les lectures de volume portant sur une vingtaine de centimètres cubes étaient faites à 1/2 de centimètre cube, soit au total environ 2 o/o d'erreur.

Les chromates précipités. — L'addition d'un sel de sesquioxyde à une solution d'un chromate neutre donne immédiatement un précipité volumineux, l'opération inverse qui consiste à verser le chromate dans le sel ne donne lieu d'abord à aucun précipité, mais seulement à une coloration dépendant de l'anion et généralement très foncée, la solution précipite alors à chaud, à froid, ce n'est qu'après avoir versé un excès

de chromate qu'on observe une précipitation; dans les mêmes conditions le bichromate ou l'acide chromique ne donnent rien.

Les chromates que nous avons étudiés ici ont été préparés à chaud et lavés à l'eau bouillante; nous avons précipité ainsi ceux d'alumine de fer et de chrome, le tableau suivant résume les résultats des analyses faites par la méthode décrite ci-dessus, nous y avons joints les résultats théoriques pour les formules CrO^3, $1Me^2O^3$ et $2Me^2O^3$.

Chromate de Me	Poids résidu de $Cr^2O^3 + Me^2O^3$	Volume d'oxygène		
		recueilli à 0° et sous 760	calculé pour	
			$CrO^3, 2Me^2O^3$	$CrO^3, 1Me^2O^3$
Al	0,343 gr.	19,9 cc	20,5 cc.	32,3 cc.
Fe	0,630	28,2	28,7	44,9
Cr	0,430	19,5	19,0	32,6

De l'étude de ce tableau on conclut que la méthode est suffisamment sensible pour déterminer la formule de ces corps : nous avons adopté CrO^3, $2Me^2O^3$. Le chromate d'Al est jaune clair, les chromates de Fe et de Cr sont bruns.

Les produits ainsi obtenus sont solubles dans l'acide chromique et insolubles dans le bichromate de potasse ; à l'ébullition l'équation de la précipitation s'écrira :

$$11(CrO^3, K^2O) + 2(3SO^3, Me^2O^2) \rightarrow (CrO^3, 2Me^2O^3) + 6(SO^3, K^2O) + 5(2CrO^3, K^2O).$$

Oxydation du sesquioxyde de chrome précipité. — Un échantillon de sesquioxyde précipité [1] a été maintenu à l'air à 230° pendant 24 heures, on a obtenu ainsi une masse uniformément noire ; celle-ci est attaquable par la potasse, qui

[1] Nous avons donné au premier chapitre la préparation de ce produit.

fait passer en solution une certaine quantité d'acide chromique, laissant un résidu de sesquioxyde $Cr^2O^3\alpha$. Ce corps stable à l'eau froide peut donc être considéré comme un chromate de chrome. Il se décompose dans le vide rapidement vers 450° *(après décomposition complète, le résidu de Cr^2O^3 était de 1 gr. 273, nous avons recueilli un volume d'oxygène de 96 cm³ 5, or, calculé pour la forme CrO^2, le volume devrait être de 98 cm³ 8. Dans un autre essai l'oxydation avait duré jusqu'à 35 heures, le résidu de la calcination était de 0 gr. 323 nous auons recueilli 24 cm³ 2 d'oxygène au lieu de 23 cm³ 8 pour la même formule.*

L'analyse thermique, courbe (XV), montre à 450° en *a* un grand dégagement de chaleur correspondant à la décomposition ; dans le vide cette dernière est assez violente pour projeter hors de la nacelle quelques particules d'oxyde, surtout si l'on opère comme dans le premier cas sur un poids important (ceci expliquerait l'erreur de 3 o/o par excès de la première analyse, le poids de Cr^2O^3 pesé étant trop faible).

Des expériences analogues faites avec de l'air ozonisé ont donné les mêmes résultats. Nous avons donc adopté la formule de Manchot et Krauss comme terme de l'oxydation vers 200° du sesquioxyde précipité, nous l'écrirons sous sa forme développée $1CrO^3$, $1Cr^2O^3$.

Cet oxyde s'hydrolyse lentement au sein de l'eau bouillante, le liquide se colorant par dissolution d'acide chromique.

Après avoir longuement lavé le CrO^2 par des décantations successives dans l'eau bouillante, jusqu'à obtenir des eaux incolores nous avons essoré et séché à froid, le nouveau corps. C'était une poudre brune très foncée. La décomposition de ce produit à débuté comme précédemment vers 450° *(après décomposition complète le résidu de Cr^2O^3 était de 0 gr. 332, nous avons recueilli un volume d'oxygène de 14 cm³ 4, or, calculé pour la formule Cr^5O^9, le volume devrait être de 14 cm³ 6).*

Nous avons donc adopté pour le résultat de l'hydrolyse de CrO^2 le corps de formule Cr^5O^9, il présente les mêmes propriétés que l'oxyde précipité à l'ébullition déjà analysé.

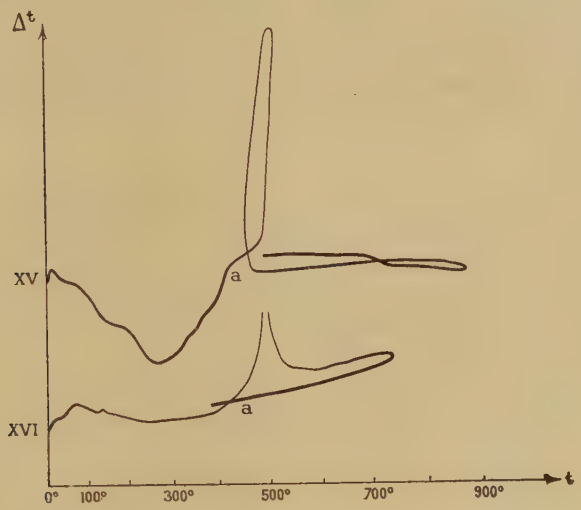

Fig. 6.
XV. CrO^2 d'oxydation du sesquioxyde précipité.
XVI. Cr^5O^9 de l'hydrolyse de CrO^2 : *a*) décomposition exothermique.

L'analyse thermique, courbe (XVI), montre pour la même température que pour le CrO^2 un dégagement de chaleur qui paraît moins important dans ce cas, par ailleurs la décomposition dans le vide s'est produite normalement sans projection hors de la nacelle.

Au cours du lavage du CrO^2 l'acide chromique libéré dissout un peu de Cr^5O^9 qu'on décèle aisément par neutralisation de la solution, il se précipite d'abord le chromate brun qui est décomposé par un excès d'alcali, il reste après réaction complète à l'ébullition le sesquioxyde.

Ce chromate basique s'oxyde à l'air comme le sesquioxyde précipité cette réaction débute lentement dès 150° pour donner le CrO^2, c'est pourquoi il est préférable, pour ne pas

altérer les corps étudiés, de les dessécher à la plus basse température possible (nous avons toujours opéré dans le vide sec à la température ordinaire).

Décomposition des chromates de sesquinoxydes [1]. — Les fours d'analyse et d'analyse thermique ayant été réglés pour avoir des vitesses d'échauffement voisines nous pouvions comparer les températures de décomposition dans le vide et les points singuliers de nos courbes.

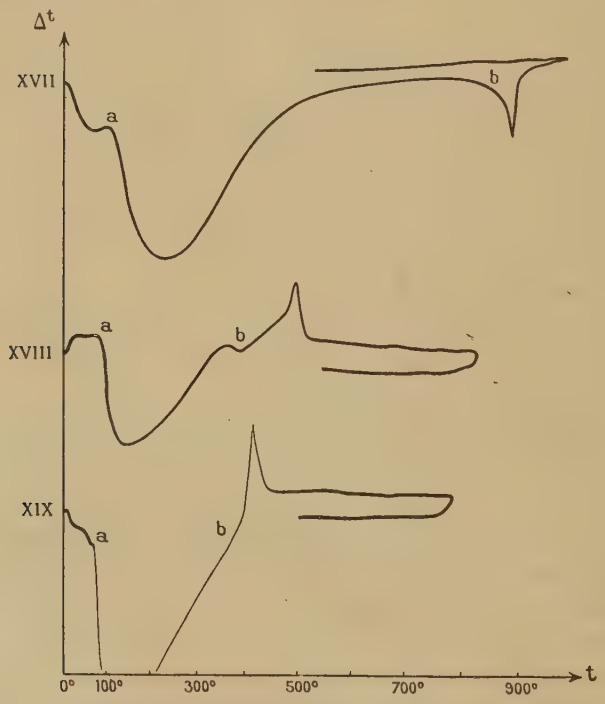

Fig. 7.
XVII. Chromate précipité d'alumine.
XVIII. De fer.
XIX. De chrome : *a*) eau d'adsorption, *b*) décomposition en sesquioxydes.

[1] Des essais tendant à établir en valeur numérique la thermochimie des chromates de sesquioxydes ayant soulevé de grosses difficultés expérimentales nous ne donnerons dans ce paragraphe, d'ailleurs accessoire, que des vues toutes théoriques.

Le chromate d'alumine se décompose vers 950° cette réaction comme le montre la courbe (XVII) en *b*, se fait avec absorption de chaleur, le résidu de la calcination est du sesquioxyde de chrome sous sa forme stable et de l'alumine, nous écrirons :

$$CrO^3, 2Al^2O^3 \rightarrow 1/2Cr^2O_\beta{}^3 + 2Al^2O^3 + 3/4O^2 - Q \text{ cal.}$$

qui se décompose en :

$$CrO^3, 2Al^2O^3 \rightarrow CrO^3 + 2Al^2O^3 - q_1 \text{ cal.}$$

et

$$CrO^3 \rightarrow 1/2Cr^2O_\beta{}^3 + 3/4O^2 + q_2 \text{ cal.}$$

on doit donc supposer :

$$|q_1| > |q_2|.$$

C'est-à-dire que la chaleur de formation du chromate d'alumine, à partir de l'acide chromique et de l'alumine, est plus grande que la chaleur de décomposition de l'acide chromique.

Dans le cas du chromate ferrique on observe une décomposition exothermique vers 500° en *b*, courbe (XVIII), le résidu de la décomposition contient un mélange de sesquioxyde de fer et de chrome sous leurs formes stables nous écrirons :

$$CrO^3, 2Fe^2O^3 \rightarrow 1/2Cr^2O_\beta{}^3 + 2Fe^2O_\beta{}^3 + 3/4O^2 + Q \text{ cal.}$$

L'attaque aux alcalis de ce chromate ayant laissé un résidu d'oxyde $Fe^2O_\alpha{}^3$, nous supposons que dans la combustion étudiée l'oxyde est sous sa forme instable ; le cycle des réactions devient dans ce cas :

$$CrO^3, 2Fe^2O^3 \rightarrow CrO^3 + 2Fe^2O^3 - q_1 \text{ cal.}$$

$$2Fe^2O_\alpha{}^3 \rightarrow 2Fe^2O_\beta{}^3 + q_2 \text{ cal.}$$

et

$$CrO^3 \rightarrow 1/2Cr^2O_\beta{}^3 + 3/4 + q_3 \text{ cal.}$$

d'où on doit supposer :

$$|q_2| + |q_3| > |q_1|.$$

Ce qui s'exprime en disant que la somme des chaleurs, de décomposition de l'acide chromique et de transformation de l'oxyde de fer, est plus grande que la chaleur de formation du chromate ferrique à partir de l'acide chromique et du sesquioxyde sous sa forme instable.

Si l'on suit la décomposition du chromate de chrome, on

observe vers 450° une décomposition rapide, correspondant sur la courbe d'analyse thermique (XIX) à un dégagement de chaleur ; mais cette décomposition n'est que partielle ; si l'on sort alors du four l'échantillon étudié, on remarque qu'il est d'un vert sale, identique à celui déjà mentionné dans l'étude de l'incandescence du sesquioxyde précipité.

En recuisant longuement le CrO^2, ou le Cr^5O^9, au-dessus de 350°, et tout en restant bien au-dessous de la température de décomposition brutale, on obtient sans qu'on ait pu remarquer de dégagement de chaleur brusque une masse vert sale composée de sesquioxyde et d'un corps noir plus oxydé. Si le recuit s'est prolongé assez longtemps l'analyse thermique ne décèle plus dans la masse de phénomène exothermique à 450° ; dans le vide la décomposition ne s'effectue que vers 500°.

Au bout d'un certain nombre d'heures la décomposition s'est arrêtée ; des essais faits par centrifugation pour séparer le mélange d'oxydes n'ont conduit à aucun résultat ; nous avons alors dosé toujours par le même procédé les quantités d'oxygène encore libérable par ces masses.

Si nous supposons (et cette hypothèse se vérifiera par la suite au cours de l'étude du vert Guignet) que le corps qui reste mélangé au sesquioxyde est toujours un oxyde de formule CrO^3, $2Cr^2O^3$ nos résultats s'exprimeront comme suit :

Température de recuit	Masse d'oxydes calcinés	volume d'O recueilli	Composition du produit en	
			Cr^5O^9 o/o	Cr^2O^3 o/o
360	0,881 gr.	18,2 cc	45	55
390	2,046	16,5	18	82
410	2,416	5	5	95

Dans les mélanges encore riches en Cr^5O^9, après recuit, l'analyse thermique montre une absorption de chaleur vers 500° en *a* courbe (XX).

Pour expliquer l'ensemble des phénomènes relatifs à la décomposition du Cr^5O^9 nous avons supposé l'existence de deux formes de chromate de chrome, l'une précipitée instable comparable par son procédé de décomposition au chromate de fer, et devant dériver de l'oxyde de chrome précipité α, l'autre obtenue après recuit comparable par son procédé de décomposition au chromate d'alumine, et que nous avons rattachée à la forme stable de l'oxyde de chrome β.

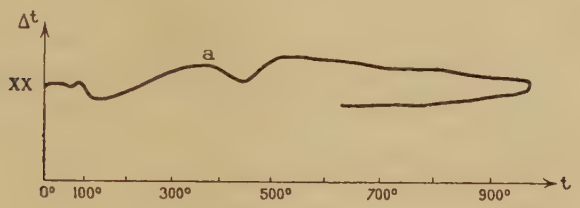

Fig. 8.

XX. Mélange Cr^5O^9-Cr^2O^3 obtenu par recuit à 350° de Cr^5O^9 précipité : *a*) décomposition en sesquioxyde.

Nous résumerons tout ceci en écrivant que, lentement dès 350° et rapidement vers 440°, on a simultanément les réactions :

(I) $CrO^3, 2Cr^2O_\alpha{}^3 \rightarrow 2{,}5Cr^2O_\beta{}^3 + 3/4O^2$
(II) $CrO^3, 2Cr^2O_\alpha{}^3 \rightarrow CrO^3, 2Cr^2O_\beta{}^3$ } $+ Q_1$ cal.

au-dessus de 500°

(III) $CrO^3, 2Cr^2O_\beta{}^3 \rightarrow 2{,}5Cr^2O_\beta{}^3 + 3/4O^2 - Q_2$ cal.

Des essais tendant à établir l'existence de deux formes distinctes de chromate de fer devant correspondre aux deux formes connues de sesquioxyde n'ont abouti à aucun résultat positif.

Le CrO^2, le Cr^5O^9 qui en dérive par hydrolyse, ainsi que le chromate précipité sont attaquables par les solutions de potasse à 10 o/o ; au contraire le mélange de $Cr^2O_\beta{}^3$, et de $Cr^5O_\beta{}^9$ n'abandonne complètement son acide chromique qu'à la potasse fondue.

Desoxydation de l'acide chromique et de ses dérivés

Historique. — Vauquelin avait déjà supposé, étudiant l'acide chromique, qu'au cours de la désoxydation, il se formait intermédiairement des chromates de chrome, cette méthode de préparation de ces corps a été peu utilisée, les études faites dans ce sens n'ayant conduit à aucun résultat précis.

Le premier Kotaro Honda (1) reprit systématiquement cette décomposition à l'aide de la balance hydrostatique. La courbe (1) obtenue au cours de la calcination de CrO^3 indique la présence de deux composés définis auxquels l'auteur attribue les formules Cr^6O^{13} et Cr^3O^8.

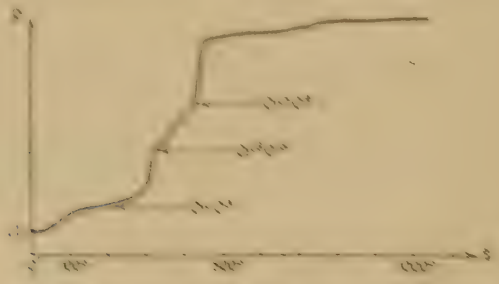

Fig. 1.

(1) Décomposition de CrO^3 en fonction de la température (Kotaro Honda).

La décomposition des dérivés de l'acide chromique a conduit à des résultats plus précis, en particulier Ball (2), puis Moles et Gonzales (3) ont exposé la préparation de CrO^3 à partir de $Cr^2O^7Am^2$ celui-ci finement pulvérisé a été décomposé entre 150 et 200°, au-dessus de 200°, la masse déflagre par réaction trop brutale.

(1) Kotaro Honda, *Sc. Rep. Tohoku*, 4, 97, 1915.
(2) Ball, *Phys. Chem. Soc.*, 14, 38, 1908.
(3) Moles et Gonzales, *Anales Soc. Ciencias Fisicas*, 11, 104, 1923.

Enfin le CrO^2Cl^2, comme d'ailleurs le CrO^3, ont été plus particulièrement étudié dans certaines conditions, que nous préciserons plus loin, où ils donnent naissance à des produits ferro-magnétiques.

Décomposition de l'acide chromique. — Sur la courbe (XXI), analyse thermique du CrO^3, on remarque à 100°, en *a*,

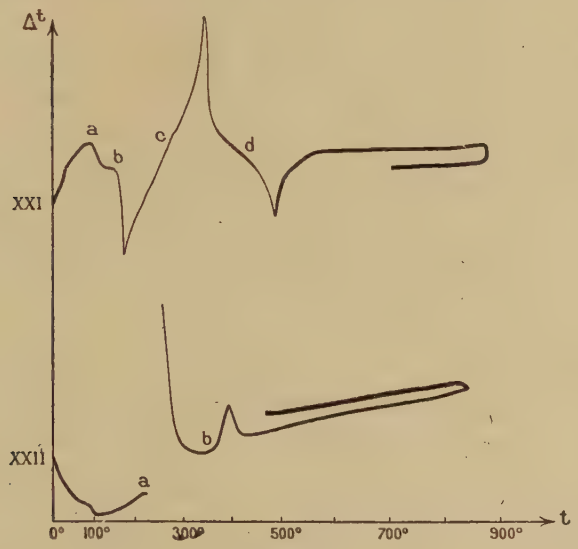

Fig. 10.

XXI. Acide chromique : *a*) eau d'adsorption, *b*) fusion, *c*) décomposition de CrO^3, *d*) de $CrO^5O^9{}_\beta$.

XXII. Chromate d'ammoniaque : *a*) déflagration, *b*) décomposition de $C^5O^9{}_\alpha$.

une absorption de chaleur correspondant à un départ d'eau suivi de la fusion de l'acide, à 180°, en *b*, la masse se décompose avec grand dégagement de chaleur, puis au-dessus de 460°, en *d*, une nouvelle absorption identique à celle déjà notée dans l'étude de $Cr^5O_\beta{}^9$, et correspondant à la décomposition finale en $Cr^2O_\beta{}^3$.

Si on décompose lentement le CrO^3 vers 300° on obtient

une masse compacte très dure, lavée à l'eau froide elle n'abandonne pas de CrO^3.

(L'analyse de cette masse a donné les résultats suivants : après calcination le résidu de Cr^2O^3 était de 0 gr. 675, nous avons recueilli un volume d'oxygène de 90 cm³ 4, or, calculé pour la formule Cr^5O^{12},, le volume devrait être de 89 cm³, poar la formule Cr^5O^{15} le volume dégagé devrait être 99 cm³. La première formule correspond à $3CrO^3$, Cr^2O^3, la deuxième donnée par Honda correspond à $4CrO^3$, Cr^2O^3).

Dès 350°, on obtient par long recuit les masses magnétiques que nous étudierons par la suite.

Décomposition du bichromate d'ammoniaque. — Lorsqu'on chauffe à l'air libre un cristal de $Cr^2O^7Am^2$ il déflagre rapidement donnant un résidu composé d'une masse de Cr^2O_3 mélangé d'un corps noir, qu'on reconnaît aisément comme étant un chromate de chrome.

La courbe d'analyse thermique du produit finement pulvérisé, courbe (XXII), a montré à 210° en *a* un très violent dégagement de chaleur, correspondant à la déflagration de la masse, suivi d'un deuxième phénomène exothermique à 440° en *b* et provenant de la décomposition du chromate de chrome.

Nous avons décomposé lentement le bichromate d'ammoniaque pulvérisé, dans une étuve à nitrobenzine ; nous avons ainsi obtenu un oxyde noir brillant, pour lequel l'analyse a donné les résultats suivants :

(Le poids de sesquioxyde obtenu après calcination était de 0,148 gr. nous avons recueilli un volume d'oxygène de 11 cm³ 2, or, calculé pour la formule CrO^2 le volume dégagé serait de 10 cm³ 9).

La courbe d'analyse thermique est identique à celle obtenue avec le CrO^2 provenant de l'oxydation à 200° du sesquioxyde précipité instable.

La décomposition vers 300° du CrO^2Cl^2 conduit au même résultat.

Conséquence de la transformation de Cr^5O^9. — Il est remarquable que les deux courbes (XV) et (XVI) du Cr^5O^9 et du CrO^2 possèdent une réaction exothermique à la même température; comme au-dessous de 300° on a :

$$2Cr^5O_\alpha{}^9 + O^2 \rightarrow 10CrO^2$$

et que l'on a aussi assez rapidement dès 350°

$$10CrO^2 \rightarrow 2Cr^5O^9 + O^2$$

nous devons supposer qu'au cours de nos analyses thermiques, l'un ou l'autre des deux chromates possédant une réaction exothermique déclanche brutalement la décomposition.

Pour répondre à cette question, nous avons, comme dans le chapitre I pour le sesquioxyde précipité, fait, à l'aide du four Garvin-Chaudron, l'analyse thermique simple de nos poudres, dans le vide très poussé de la trompe Langmuir, avec une vitesse d'échauffement très rapide (élévation de température de 0° à 500° en 7 minutes). Les courbes d'analyse thermique simple obtenues indiquent dans le cas de $Cr^5O_\alpha{}^9$ comme dans celui de CrO^2 un violent dégagement de chaleur à 450° dans ces conditions on ne peut supposer une oxydation du $Cr^5O_\alpha{}^9$. Nous avons de même remarqué, au cours des études qui nous ont conduit à donner à nos chromates leurs formules, que dans un chauffage rapide (identique à ceux utilisés pour nos analyses thermiques) la décomposition ne débutait pas avant 440° aussi bien pour Cr^5O^9 que pour CrO^2 ; il semble alors que c'est la transformation rapide :

$$Cr^5O_\alpha{}^9 \rightarrow Cr^5O_\beta{}^9$$

qui dans la courbe (XV) entraîne la décomposition du CrO^2.

Si l'on rapproche ces derniers résultats de la courbe (III) du sesquioxyde précipité et si l'on se rappelle que dans le vide ou dans l'azote l'incandescence est reportée beaucoup plus haut sur l'échelle des températures, on peut conclure que c'est la transformation du Cr^5O^9, réaction très exothermique, qui entraîne aussi à l'air la transformation prématurée du sesquioxyde.

CHAPITRE III

LE VERT GUIGNET (OXYDE DE CHROME VERT ÉMERAUDE)

Historique. — Lorsqu'on chauffe à sa température de fusion un mélange de bichromate de potasse avec quatre fois son poids d'acide borique, on obtient une masse pâteuse et on observe un dégagement d'oxygène ; après refroidissement, si on reprend par l'eau, il se dissout un borate de potasse et il se précipite un oxyde de chrome très brillant, connu dans l'industrie sous le nom de « Vert Guignet [1].

Les travaux de Scheurer-Kestner [2] ont montré que l'acide borique n'entrait pas dans la composition de ce produit et que sa formule était Cr^2O^3. Wöhler [3] a préparé le même produit en utilisant le bichromate d'ammoniaque, on récupère alors de cette façon directement l'acide borique qui peut être à nouveau utilisé ; il a supposé que le corps ainsi obtenu et le sesquioxyde précipité était deux hydrates isomères ; le vert Guignet serait le résultat de l'hydrolyse d'un tétraborate de chrome, il nous a semblé que rien dans la suite des expériences ne peut mener à de telles hypothèses.

On sait que le Vert Guignet est un produit insoluble dans les acides étendus, et dans les alcalis même bouillants, il est soluble dans les acides concentrés chauds en particulier l'acide sulfurique et dans le bisulfate de potasse fondu comme le sesquioxyde ordinaire. Il ne donne pas de dégagement de chaleur au cours de sa calcination ; chauffé modérément il s'oxyde.

---

(1) *B. Soc. ch.*, 1, 198, 1858-59.
(2) *B. Soc. ch.*, [2], 3, 26, 413, 1865.
(3) *Zeit. angewandte-chemie*, 24, 484, 1911 ; 21, 1600, 1909.

[illegible]

Le Vert Guignet et son oxydation.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

chaleur à 500°, en *b*, correspondant à sa décomposition. Etant donné que nos analyses thermiques se sont toujours effectuées en présence de l'oxygène de l'air, ce phénomène endothermique se retrouve sur la courbe (XXIII) du Vert Guignet. Après cette décomposition le corps obtenu est le sesquioxyde vert olive. Ceci identifie ce dernier chromate avec celui obtenu par recuit du $Cr^5O_\alpha{}^9$.

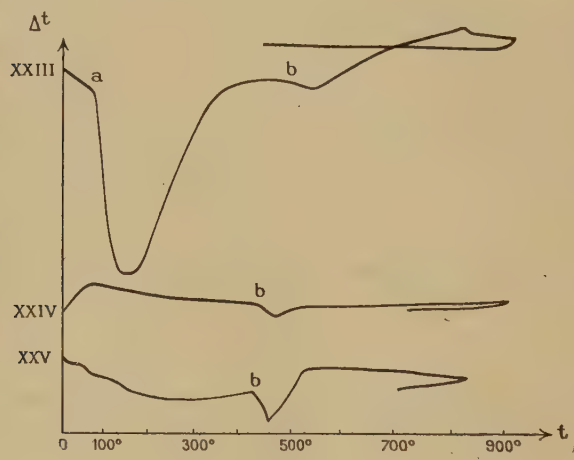

Fig. 11.

XXIII. Vert Guignet.
XXIV. Cr^5O^9 résultant de l'oxydation du vert Guignet à l'air à 400°.
XXV. Cr^5O^9 résultant de l'action de CrO^3 sur le vert Guignet : *a*) eau d'adsorption, *b*) décomposition en sesquioxyde.

De même que l'oxyde précipité, le Vert Guignet réagit avec les solutions d'acide chromique, pour donner un nouveau produit noir, légèrement soluble dans l'acide chromique et lui faisant prendre une teinte très foncée.

Pour isoler le chromate qui se forme dans cette réaction nous avons fait réagir une solution très concentrée d'acide chromique (environ 75 o/o) avec des quantités croissantes de Vert Guignet, on évaporait à sec vers 100°-150°. Dans une première expérience où il y avait moins de 1 molécule

d'acide chromique pour 2 molécules de Vert Guignet nous avons obtenu une masse noire salie par quelques particules vertes, ce produit n'abandonnait pas d'acide chromique au lavage à l'eau, il était inattaquable par la solution de potasse à 10 o/o. Dans une autre expérience nous avons fait réagir plus d'une molécule d'acide chromique sur deux molécules de Vert Guignet, il restait de l'acide libre que nous avons éliminé par lavage à l'eau.

(L'analyse du produit ainsi préparé nous a donné les résultats suivants : pour un résidu de 0,373 nous avons recueilli un volume d'oxygène de 17 cm³ calculé pour la formule Cr^5O^9 le volume dégagé serait de 16,5).

L'analyse thermique, courbe (XXV), de ces produits est identique à celle du corps obtenu par oxydation du Vert Guignet.

Un échantillon de Vert Guignet chauffé à l'air dans un four réglé à la température de 650° s'est successivement oxydé et désoxydé, le résultat de ce recuit au bout d'une vingtaine de minutes a été de l'oxyde vert olive. Dans une autre expérience faite dans un long tube de Pyrex fermé, dont l'atmosphère avait été débarrassée d'eau et d'oxygène avec de l'anhydride phosphorique et un tortillon de cuivre rouge, on a chauffé, à la même température et pendant un même temps, un deuxième échantillon de Vert Guignet, dans ce cas nous n'avons observé aucune transformation.

Conclusion. — A l'analyse thermique, le Vert Guignet ne présente pas l'absorption caractéristique des hydrates, nous avons d'ailleurs vu qu'il se forme en l'absence d'eau et d'alcali à la température de 550°-600°.

---

(1) Le Vert Guignet réagit difficilement avec les acides forts, comme les acides chlorhydrique et sulfurique, et au contraire avec grande facilité avec l'acide chromique ; nous avons supposé que les sels solubles doivent être des dérivés de la forme instable α ; dans le cas où on essaye de dissoudre la forme β, la réaction doit être faiblement exothermique, il est alors nécessaire de chauffer pour faciliter l'attaque.

Comme le sesquioxyde vert olive, il résiste aux acides et aux bases, mais il est oxydable et réagit facilement avec l'acide chromique, pour donner directement le chromate de chrome Cr^5O^9 sous ce que nous avons déjà appelé la forme stable ou dérivée de $Cr^2O_\beta{}^3$.

Cet ensemble de propriétés nous fait supposer que ce produit serait le sesquioxyde vert olive sous un état de division particulier, l'acide borique ne jouant au cours de la préparation que le rôle de dissolvant de l'acide chromique. Dans le cas du vert olive il semble que ce sont les résistances passives, entrant toujours en ligne de compte pour les produits préparés à haute température, qui empêchent les réactions d'oxydation verss 400°.

Nous avons isolé ici un chromate de chrome comparable à celui déjà obtenu mélangé de $Cr^2O_\beta{}^3$ par recuit de $Cr^5O_\alpha{}^9$ ce qui confirme l'hypothèse faite alors. Nos efforts se sont portés sans résultats, à préparer à partir du Vert Guignet un $CrO_\beta{}^2$.

CHAPITRE IV

L'OXYDE MAGNÉTIQUE DE CHROME

Historique. — Wöhler (1) le premier avait obtenu en décomposant l'acide chloro-chromique un corps ferro-magnétique auquel il attribua la formule Cr^3O^4, Geuther (2) repre-

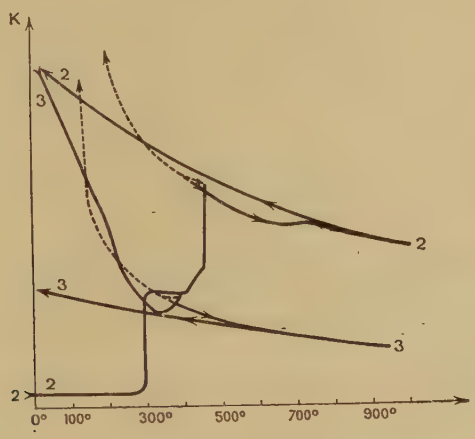

Fig. 12.
Variation de la susceptibilité magnétique de CrO^3 (2) et de Cr^2O^3 (3) au cours de la calcination (K. Honda, Soné, Ishiwara).

nant la préparation et l'analyse de ce produit conclut à une nouvelle formule Cr^5O^9, Shukof (3) décomposant l'acide chromique avait aussi obtenu un corps ferromagnétique de sus-

(1) Wöhler, *An. ch. Ph. Lieb.*, t. CXI, p. 117, 1859.
(2) Geuther, *Ann. ch. Ph. Lieb.*, t. CXVIII, p. 62, 1861.
(3) Shukof, *C. R.*, t. CXLVI, p. 1396, 1908.

ceptibilité $0,6 \times 10^2$ auquel il assigna la formule $2CrO^3$, $1Cr^2O^3$ soit Cr^4O^9.

Les premières études systématiques furent faites par K. Honda [1], Soné et Ishiwara nous reproduisons ici les courbes 2 et 3 obtenues par ces auteurs.

La courbe (2) représente les variations de la susceptibilité au cours de deux calcinations successives de l'acide chromique ;

a) Dans une première partie de la courbe, où on a chauffé l'acide de 0 à 450°, on note une augmentation de la susceptibilité à 300° correspondant à la formation du Cr^5O^{12}, suivie d'une autre à 450°.

b) Dans une deuxième partie (indiquée en pointillé sur la figure), la masse chauffée à 450° a été refroidie, le magnétisme a cru, de telle façon que toutes mesures devenaient impossibles, à une deuxième chauffe il a diminué d'une manière parfaitement réversible jusque vers 350°.

c) Enfin dans une troisième partie, dès 350°, on note une diminution non réversible du magnétisme ; après calcination à 1.000° la masse n'est plus que du sesquioxyde vert-olive, au refroidissement ce corps reste paramagnétique.

La courbe (3) obtenue à partir du sesquioxyde précipité a été tracée comme précédemment nous distinguerons encore trois parties :

a) De 0 à 350° on note une diminution du magnétisme suivie d'une augmentation jusque vers 400°.

b) Au refroidissement et au réchauffage on note à nouveau de fortes variations réversibles vers 150°.

c) Au cours de la deuxième chauffe la diminution n'est plus réversible dès 350° ; à 900° on a le $Cr^2O_\beta^3$.

Dans les deux cas la décomposition de l'acide chromique

---

[1] Honda et Ishiwara, *Sc. Rep. Tohoku*, t. III, p. 223, 1914 ; Honda et Soné, *Sc. Rep. Tohoku*, t. IV, p. 223, 1915 ; Soné et Ishiwara, *Sc. Rep. Tohoku*, t. III, p. 271, 1914.

comme la calcination à l'air du sesquioxyde précipité a conduit à la formation, vers 400°, de chromate de chrome ; au refroidissement le corps obtenu devient ferromagnétique, son point de Curie étant voisin de 120°, on note dès 150° un accroissement énorme de la susceptibilité.

Soné et Ishiwara ont entrepris concurremment des expériences analogues en préparant leurs produits par les méthodes décrites par Wöhler puis par Geuther : les vapeurs de chlorure de chromyle sont décomposées sur les parois d'un tube de verre chauffé vers 400° ; l'oxyde noir ainsi obtenu est toujours plus ou moins mélangé de sesquioxyde. Etudiés par la méthode magnétométrique les différents échantillons ont montré une certaine proportionnalité entre la quantité de Cr^5O^9, calculée par perte de poids à la calcination, et l'intensité d'aimantation I dans un champ donné H ; les plus purs ont donné une susceptibilité de 7×10^{-2} dans un champ d'environ 200 gauss.

Nous avons distingué jusqu'ici deux oxydes $Cr^5O_\alpha{}^9$ et $Cr^5O_\beta{}^9$ tous deux paramagnétiques (1) (2).

Etude magnétique. — Nous nous sommes d'abord appliqués à étudier la transformation lente $Cr^5O_\alpha{}^9 \rightarrow Cr^5O_\beta{}^9$ en suivant *en fonction du temps à température constante* (3) les variations de la susceptibilité magnétique mesurée à la balance Curie-Cheneveau.

Les recuits et les mesures magnétiques étaient toutes effectuées dans les mêmes tubes ordinairement employés avec la balance Curie.

Sur la figure 13 nous résumons les résultats obtenus à 350°

---

(1) Moles et Gonzalez ont donné pour CrO^2 et C^2rO^3 (calciné) respectivement $\chi = 42{,}2 \times 10^{-6}$ et $\chi = 26{,}2 \times 10^{-6}$.

(2) Wedekind et Horst (*B.*, t. XLVIII, p. 105, 1915) ont donné pour CrO^3 et Cr^2O^3 $\chi = 0{,}75 \times 10^{-6}$ et $\chi = 25{,}9 \times 10^{-6}$.

(3) Grâce à l'emploi de lampes à filament de fer on maintenait la température de notre four constante à 5° près.

avec 0 g. 110 de Cr^5O^9 précipité, au bout d'une heure, la susceptibilité ayant cru, dans des conditions telles que toutes mesures devenaient impossibles, a ensuite décrû et après 35 heures a repris sa valeur primitive. Au cours de l'accroissement du magnétisme on note une diminution de poids correspondant à une décomposition partielle ; au contraire dans la deuxième partie de l'expérience le poids est demeuré constant, finalement il restait dans le tube un résidu vert sale déjà connu pour être un mélange de $Cr^2O_\beta{}^3$ et de $Cr^5O_\beta{}^9$.

Nous avons répété ces expériences sur 0 g. 020 d'acide

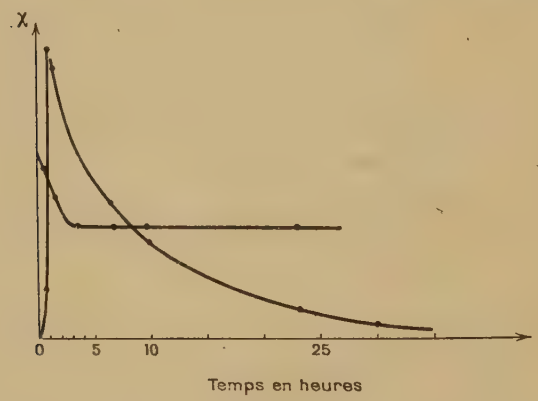

Fig. 13.
Variation de la susceptibilité magnétique du Cr^5O^9 précipité, à 350°, en fonction du temps.

chromique en faisant varier les températures de recuit, nous avons ainsi obtenu plusieurs isothermes, nous en présentons deux sur la figure 14 correspondant aux températures de 380° et 410°.

Si l'on extrapole ces courbes nous notons, qu'à 380° en environ 15 heures et qu'à 410° en environ 2 heures, on atteint le maximum de susceptibilité magnétique, ces extrapolations ont été confirmées par d'autres mesures faites avec 2 mg. seulement d'acide chromique.

Etant donné la facitité d'obtenir pur, et surtout exempt de fer l'acide chromique, nous avons utilisé ce produit dans la préparation des mélanges de $Cr^5O_\alpha{}^9$ et de $Cr^2O_\beta{}^3$ au maximum de leurs propriétés magnétiques, les concentrations des mélanges sont alors les mêmes que celles mesurées pour les recuits de $Cr^5O_\alpha{}^9$ et étudiées précédemment (1).

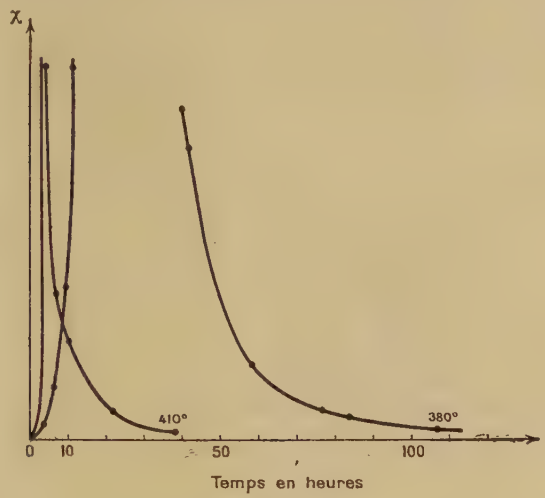

Fig. 14.
Variation de la susceptibilité magnétique de CrO^3 à 380° et 410° en fonction du temps.

L'oxyde magnétique ayant présenté comme le chromate stable la propriété d'être difficilement attaquable par les solutions de potasse même chaudes nous en avons profité pour éliminer de nos produits les chromates non transformés. L'analyse était faite, toujours par les mêmes procédés.

Les mesures magnétiques ne pouvant plus être faites à la balance Curie-Chevenneau, nous nous sommes servi d'un procédé d'induction dont le détail a été exposé dans un mémoire publié par M. Chevallier (2).

(1) Chapitre II, p. 11.
(2) CHEVALLIER. *Bull. Soc. Chim.*, 1926.

Le ballon B contient la poudre à étudier il se place d'une façon toujours identique au centre d'un enroulement F, celui-ci est lui-même au centre d'un grand solénoïde F.

Le flux créé en F, en l'absence de B, par le passage d'un courant d'intensité 1 est exactement compensé par le flux créé dans deux autres grandes bobines I et C d'enroulement inverse à F, et placé hors du solénoïde E, un galvanomètre G très sensible mis dans le circuit I, C et F ne donne alors aucune déviation, tout revient à étudier les perturbations

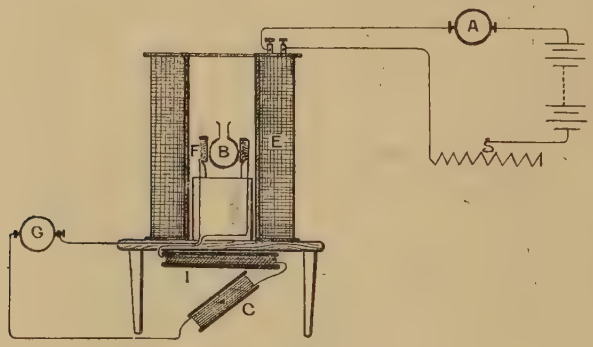

Fig. 15.
B. Ballon contenant la poudre étudiée.
E. Solénoïde primaire.
F. Bobine du circuit secondaire.
I. Bobine de compensation fixe.
C. Bobine de compensation mobile.
G. Galvanomètre.

créées par l'introduction en B d'un produit ferro-magnétique.

Les caractéristiques de l'appareil étaient les suivantes : le ballon B qui a servi aux expériences sur l'oxyde de chrome avait un volume de 3 cm³ 4, celui qui a servi à nos expériences de comparaisons sur la magnétite artificielle avait un volume de 3 cm³ 14.

Le moment magnétique global en B était donné par la formule :

$$\mathfrak{M} = 0{,}215\ \lambda$$

λ étant la déviation du galvanomètre lue sur une règle divisée.

Le champ créé par un courant d'intensité i dans le solénoïde C était donné par la formule :

$$\mathcal{H} = 82{,}6\, i$$

Les mesures étaient faites avant et après lavage à la potasse ; en pesant, au cours de nos analyses, les produits avant et après la calcination, nous avons pu connaître, en tenant compte de l'oxygène dégagé, le poids de matières volatiles (eau et gaz carbonique absorbés).

La somme des erreurs calculables dues aux analyses et aux mesures magnétiques s'élève à 7 o/o ; or on note entre les valeurs extrêmes de χ une différence de 27 o/o [1]. En effet aux erreurs simplement dues à nos appareils de mesure viennent s'ajouter des erreurs d'ordre chimique dans nos analyses, de plus au cours de nos mesures magnétiques en faisant varier les concentrations nous avons fait varier la densité apparente du Cr^5O^9 (les valeurs extrêmes ont été de 0,5 et 0,14). D'autre part nous avons dû supposer que nos grains magnétiques uniformément répartis dans la masse conservaient une forme constante.

Enfin nous devons remarquer que le produit préparé est instable à la température même de sa formation, il peut être mélangé de $Cr^5O_\beta{}^9$ qu'un lavage à la potasse ne détruit pas.

Le point de Curie de différents mélanges étudiés est à 120° à $\pm$ 10°.

Dans le tableau nous avons indiqué à titre de comparaison des mesures faites sur un échantillon de magnétite artificielle préparés à partir du sesquioxyde de fer, par la méthode indiquée par M. Chaudron, c'est-à-dire en le réduisant dans un mélange dosé d'hydrogène et de vapeur d'eau en équilibre avec la magnétite. Nous voyons que la susceptibilité

---

[1] Les résultats publiés par Sone et Ishiwara accusent des écarts d'environ 25 o/o entre les différents résultats.

Densité apparente calculée pour Cr^5O^9 $d = \mathfrak{M} \times \frac{Cr^5O^9\ o/o}{100\ v}$	0,50	0,33	0,22	0,14	Moyenne pour $\chi = 6,6 \times 10^{-2}$	1,3
Volume de la sphère $B = v$	3,4	»	»	»		3,14
Susceptibilité spécif. moy. entre 0 et 200 gauss $\chi \times 10^{-2} = \frac{\mathfrak{M}_3}{\mathcal{H}^2}$	6,6	5,8	7,6	6,5		7,4
Champ calculé en milieu indéfini $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 - \frac{4\pi\mathfrak{J}}{3}$	180	190	193	199		148
Champ appliqué $\mathcal{H}_1 = 82,6\ i$	206	»	»			206
Intensité d'aimantation du mélange $\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{M}_1}{v}$	6,7	3,7	3,2	1,7		14
Moment magnét. spéc. calculé pour Cr^5O^9 $\mathfrak{M}_3 = \frac{\mathfrak{M}_2 \times 100}{Cr^5O^9\ o/o}$	12,0	11,1	14,7	12,9		11,0
Moment magnétique spécif. du mélange $\mathfrak{M}_2 = \frac{\mathfrak{M}_1}{m}$	6,07	4,35	2,52	1,27		11,0
Moment magnétique global $\mathfrak{M}_1 = 0,215\ \lambda$	20,9	12,7	11,1	5,80		45,8
m : masse de mélange étudié	3,44	2,92	4,40	4,55		4,14
λ : déviation lue sur la règle du galvanomètre	97,1	59,0	51,9	27		213
Analyse — Cr^5O^9 non attaquable par la potasse	50,4	39,1	17,2	9,9		
Analyse — $Cr^2O^3\beta$ et Cr^2O^3 résidu de l'attaque par la potasse	42	49,9	81,5	89,1		
Analyse — H^2O et gaz absorbés	7,6	11	1,3	1		
Echantillons	I	II	III	IV		Fe^6O^4

spécifique moyenne entre 0 et 200 gauss pour $Cr^5O_\mu^9$ pur serait du même ordre de grandeur que celle de la magnétite artificielle.

Conclusion. — Des mesures effectuées ci-dessus, il résulte plus particulièrement que les constantes magnétiques de nos produits à leur valeur maxima, varient proportionnellement aux quantités d'oxygène que le mélange est susceptible de dégager, les propriétés magnétiques sont donc certainement dues à la présence d'un oxyde de formule $n CrO^3$, $m Cr^2O^3$.

Nous pensons que très probablement l'oxyde magnétique est une forme intermédiaire de Cr^5O^9 se plaçant entre le $Cr^5O_\alpha^9$ et le $Cr^5O_\beta^9$; nous faisons bien remarquer qu'il nous a été impossible d'isoler ce corps magnétique à l'état de pureté.

CHAPITRE V

ÉTUDE MAGNÉTIQUE DES FORMES STABLES DES SESQUIOXYDES DE FER ET DE CHROME

Historique. — Depuis longtemps les chimistes s'étaient intéressés aux variations apparentes des propriétés physiques du sesquioxyde de fer, ce produit servant sous ses différents aspects comme colorant minéral [1].

R. Wallach [2] essayant de déterminer la susceptibilité magnétique du sesquioxyde de fer poursuivit ses études sur trois oxydes de préparations différentes : un oxyde précipité d'une solution de sel ferrique par l'ammoniaque à froid, l'oxyde Péan de Saint-Gilles obtenu en laissant séjourner longuement dans l'eau bouillante l'oxyde précipité, enfin le troisième était préparé par hydrolyse du ferrite de soude. Des courbes d'analyse thermique et des courbes de magnétisme en fonction de la température de recuit données par cet auteur, on peut déduire qu'à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ correspond une chute de la susceptibilité. On remarque encore, vers 600°, une deuxième chute suivie d'une augmentation qu'on ne peut expliquer en invoquant de nouvelles transformations. En effet les expériences aux rayons X faites par Hedwall [3], les courbes dilatométriques de MM. Chaudron

---

(1) L. Wöhler et Condréa ont montré l'influence de quelques minéralisateurs comme le chlorure de sodium agissant même en très petite quantité, ils ont montré que la couleur variait avec la grosseur des grains, les oxydes les plus gros seraient noirs ; broyés, ils redeviennent violets puis rouges (*Zeit. für angewandte chemie*, t. XXI, p. 481, 1908).

(2) *C. R.*, t. CLIX, p. 49, 1914.

(3) T. CXX, p. 327, 1922.

et Forestier [1] et nos courbes d'analyse thermique ont montré qu'à cette température aucun phénomène de transformation ne se produisait.

M. Bouchonnet a lui aussi étudié les variations de la susceptibilité de l'oxyde de fer au cours de la calcination, mais sauf ses mesures sur la gœthite, le phénomène se complique dans ses expériences sur les ocres d'une formation de ferrites magnétiques.

Dans ce chapitre nous avons repris ces mesures magnétiques sur la sesquioxyde de fer et de chrome.

Simultanément nous avons étudié d'autres propriétés physiques de ces oxydes : densité, pouvoir absorbant, couleur, qui varient comme la susceptibilité magnétique, pour une même phase.

Préparation des oxydes. — Les oxydes qui ont servi à l'étude des propriétés de la forme stable ont été préparés à la plus basse température possible ; nous avons immédiatement rejeté les produits obtenus après incandescence des formes instables, ne connaissant pas dans ces conditions la température atteinte lors de cette transformation.

Le sesquioxyde de fer provenait de la calcination du sulfate ferreux ou du nitrate ferrique à la température de 500° dans un courant d'air (pour l'oxyde provenant du sulfate on vérifiait que la décomposition avait été complète en dissolvant une partie dans l'acide chlorhydrique et en recherchant par le chlorure de baryum la présence de sulfate ; pour l'oxyde du nitrate on vérifiait qu'une calcination à température plus élevée ne laissait pas dégager de vapeurs nitreuses). La décomposition de l'oxalate ferreux à l'air donne un oxyde rouge brillant très fin, mais souvent souillé de traces d'oxyde salin qui le rendent impropre aux mesures magnétiques.

Le sesquioxyde de chrome se préparait par réduction du bichromate de potasse par le soufre, la masse obtenue doit

(1) *C. R.*, t. CLXXIX, p. 763, 1924.

être longuement lavée pour éliminer le sulfate de potasse formé, puis elle était séchée à l'étuve (le $Cr^2O^7K^2$ fond à 397°).

Les mesures de susceptibilité magnétique. — Un petit tube de silice contenait l'oxyde à étudier, on l'étirait à sa partie supérieure et le tube capillaire ainsi formé était recourbé en forme de crochet, ce dispositif nous permettait de faire nos mesures dans le tube même où nous opérions nos recuits, nous avions ainsi une masse constante de produit, le système d'accrochage rigide plaçait le corps étudié toujours dans la même région de l'entrefer de notre balance Curie [1]

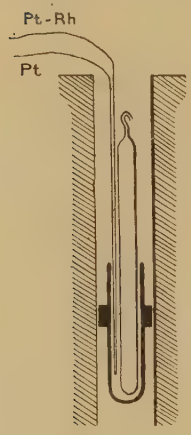

Fig. 16.
Disposition du tube de silice dans le four à recuit.

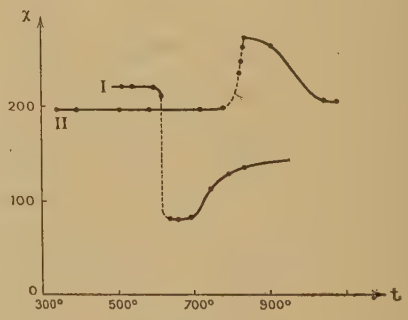

Fig. 17.
I. Variations de la susceptibilité magnétique de Fe^2O^3 (0 g. 19).
II. De Cr^2O^3 (0 g. 42). En abscisse les températures ; en ordonnées les divisions de la balance Curie-Chéneveau.

(les erreurs provenant de la disposition du tube était grandement diminuées, après des accrochages et décrochages successifs les différences dans les mesures n'excédaient pas 2 0/0).

---

[1] P. Curie, *Société de Physique*, 19 avril 1906.

Après chaque mesure le tube était mis dans une gaine de silice, avec un couple, le tout étant placé verticalement (comme l'indique la figure 16) dans un four électrique réglé à température constante, à l'aide d'un système de lampes résistances Nernst. Toutes les douze heures environ on faisait une mesure de susceptibilité magnétique et l'on prolongeait les recuits jusqu'à obtenir des valeurs constantes. Les résultats obtenus sont reproduits sur la courbe I pour l'oxyde de fer et sur la courbe II pour l'oxyde de chrome (fig. 17).

La susceptibilité de l'oxyde de fer constante jusqu'à 600°, décroît brusquement atteignant immédiatement la valeur minima, puis reste, dans un petit intervalle, constante, enfin croît lentement à partir de 700°.

Dans le cas de l'oxyde de chrome nous observons une anomalie de même ordre, mais de signe contraire, la susceptibilité restée constante jusqu'à 800°, a crû rapidement, et diminue ensuite dès 900°, enfin vers 1100° elle reprend sa valeur primitive.

Ces variations notées sont absolument irréversibles, des échantillons de sesquioxyde de fer qui avaient été calcinés à 650° ont été recuits pendant plusieurs jours vers 500°, nous n'avons noté aucune variation et de même pour un échantillon recuit à 800°.

Il était impossible de supposer que dans le cas du fer la décomposition du sesquioxyde en oxyde salin fut la cause d'une augmentation de magnétisme, en effet, Sosman et Hostetter [1] ont montré que la décomposition à l'air du sesquioxyde ne débutait que très peu au-dessus de 1000°; la chute de magnétisme à 600° et l'existence de variations du même ordre dans l'étude de l'oxyde de chrome, corps parfaitement stable, dans les limites de nos expériences nous ont obligé à rechercher une explication du phénomène dans un autre ordre d'idées.

---

[1] Sosman et Hostetter, *Journal of Am. Chem. Society*, t. XXXVIII, p. 833 et 1189, 1916.

Au cours de ces expériences, et plus particulièrement dans le cas du fer, le volume apparent occupé par les produits dans nos tubes a diminué dans de fortes proportions. Il semble pourtant que dans le cas de corps paramagnétiques les mesures faites à la balance Curie ne dépendent pas de la densité apparente sous laquelle se présente le produit étudié ; en effet des essais préliminaires, portant sur des poids constants, d'oxyde de fer, dont on faisait varier le tassement, tout en ayant soin de rester dans le champ uniforme de l'aimant, n'ont montré aucune différence dans les mesures de susceptibilité. D'autre part la densité apparente, n'a pas cessé de décroître, tandis, que les variations de susceptibilité sont de sens différents.

Aspect extérieur des oxydes et densité apparente. — Concurremment aux variations signalées dans le paragraphe précédent et principalement dans le cas du fer, on note des variations importantes dans l'aspect extérieur.

Si nous observons au microscope, les poudres préparées aux différentes températures, nous remarquons que :

de 500° à 600° on a de gros amas irréguliers ;

de 600° à 700° on a des poudres très fines ;

à partir de 800° les grains grossissent lentement avec le temps et la température, de recuit prenant l'aspect de petits cristaux.

Au toucher on peut reconnaître ces différentes phases. Sur le Cr^2O^3 on note une évolution identique, la poudre grossière chauffée à 800° est devenue plus onctueuse puis, elle a commencée à redevenir rugueuse vers 900°-1000°.

Pour réaliser les mesures de densité apparente, nous faisions à l'aide d'un pastilleur, de petits bâtonnets, la pâte était formée de 95 o/o d'oxyde et de 5 o/o de tétrachlorure de carbone, on comprimait sous une pression de 5 tonnes par centimètre carré, les petits bâtonnets étaient ensuite séchés à l'étuve à 150°. On mesurait à l'aide d'un pied à coulisse, leur

longueur puis on les pesait (la section du pastilleur était de 0 cm. 5. Les bâtonnets étaient d'environ 2 cm. de long).

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Température supérieure de recuit	Densité apparente
De 500 à 600	2,3
De 650 à 700	1,7
à 750	2,4
à 850	3,0

Mesure de densités. — Les travaux de Lallemand avaient déjà mis en évidence des différences notables dans la valeur de la densité des oxydes suivant les températures de préparations.

En dehors des erreurs appréciables dues aux mesures, nous devons considérer les impuretés de nos oxydes, ces dernières sont de deux ordres : les solides et les gaz que les méthodes actuelles tendent à éliminer dans la plus grande mesure.

La méthode de M. Damiens que nous avons employée [1] est une modification de celle de MM. Le Chatelier et Bogitch, il est facile d'opérer sur une grande masse d'oxyde, et d'avoir ainsi des erreurs de pesées négligeables, les produits ayant servi à une mesure peuvent resservir indéfiniment le tétrachlorure dans lequel ils étaient mis en suspension se séparant facilement; les lectures de volume se font avec une grande précision.

Nous avons d'abord vérifié que le tétrachlorure n'avait aucune action sur nos poudres, après les avoir laissé séjourner en présence on séparait par décantation le liquide, le

[1] *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXXV-XXXVI, p. 455, 1924.

laissant s'évaporer dans un verre de montre taré, après évaporation complète il ne restait pas de résidu solide.

Le tétrachlorure utilisé a été obtenu pur après distillation du produit ordinaire ; à la température de 15° où se sont faites toutes nos mesures sa densité était de 1,5993 à 0,0012 près, soit sans erreurs appréciables 1,6.

Les mesures de poids portant sur environ 3 g. étaient faites au 1/2 mg., les lectures de volume étaient faites dans un bain d'eau qu'on amenait à la température de 15° à 1/10 de degré près, on observait le niveau du liquide dans le col du ballon à l'aide d'un cathétomètre au 1/20 mm. le col étant divisé en 0,01 de cm³ et chaque division étant distante de 1 mm. 2 nous pouvions aisément évaluer de 0,001 de cm³. L'erreur calculée serait $\Delta d. = \frac{5}{10.000}$.

A sa graduation O le jaugeage de notre flacon nous a donné 6,916 cm³. Nos mesures ont porté sur huit échantillons différents d'oxyde de fer et sur quatre d'oxyde de chrome ; suivant l'état des produits, la concordance était très variable, mais quelles que soit les origines, les résultats pour une même température supérieure de recuit révélait l'identité des oxydes.

Pour un oxyde d' « aspect très fin », provenant de la calcination de l'oxalate, les résultats furent les suivants :

5,056 — 5,075 — 5,022 — 5,039 — 5,039 — 5,024

de même pour un oxyde de même aspect provenant de la calcination du nitrate suivi d'un recuit à 650° nous avons obtenu :

5,050 — 5,031 — 5,028

soit pour les oxydes préparés à cette température et d'aspect très fin, les erreurs atteignaient 53/5.000 ou environ 1 o/o.

Dans d'autres cas au contraire pour les oxydes calcinés à haute température et se présentant sous l'aspect d'une poudre formée de petits cristaux la concordance se révélait très bonne, ainsi on a obtenu :

5,177 — 5,170 — 5,173 — 5,174

soit des erreurs maxima atteignant 1/1.000 environ.

Nos résultats se résument dans le tableau suivant :

Température supérieure de recuit	Densité mesurée	Ecarts
Fe^2O^3 de 500 à 600	4 910	106/5000
650 à 700	5.040	53
à 750	5.110	27
à 850	5.175	7
Densité du fer oligiste	de 5,2 à 5,3	
Cr^2O^3 de 500 à 800	5.033	46
à 820	5.110	49
à 1.000	5.130	35
Oxyde fondu au chalumeau	6.145	2

De la comparaison des résultats on voit que les différences observées entre les échantillons sont de beaucoup supérieures aux erreurs expérimentales.

Les valeurs obtenues dans les deux cas semblent tendre vers une limite, qui dans le cas du fer est la densité du fer oligiste; il n'existe pas de minéraux de formule Cr^2O^3.

Il est à remarquer qu'au cours de la préparation des deux oxydes de fer, que nous avons utilisés, on observait d'abord une fusion du sel, qui leur donnait naissance et c'est dans cette masse pâteuse, que se formait l'oxyde de fer, restant (au-dessous de 600°) aggloméré par l'eau qu'il absorbait; dans le cas de la préparation du Cr^2O^3 l'eau est intervenue au cours du lavage de la masse SO^4Na^2 tenant en suspension l'oxyde.

Nous expliquerions ainsi les différences observées au cours des mesures de densité ; aux basses températures ce sont les gaz occlus et l'eau d'interposition qu'on ne peut éliminer qui sont les causes principales d'erreurs, après la destruction des agglomérats la poudre très fine a un grand pouvoir absorbant, la méthode du tétrachlorure est alors peut-être insuffisante, mais au fur et à mesure que nos poudres ont été

recuites plus longuement, elles perdent leur pouvoir absorbant, les gros cristaux, qui se forment lentement ne doivent pas renfermer de cavités et la densité mesurée tend vers une limite qui doit être la densité réelle.

Cette hypothèse a reçu sa confirmation, dans l'étude de la calcination dans le vide de ces produits.

Calcination des poudres dans le vide. — Ces expériences ont été faites plus particulièrement sur le sesquioxyde de chrome, il présente en effet l'avantage de ne point se décomposer même dans le vide aux températures de nos expériences.

L'appareil qui nous a servi est le même que celui que nous avons décrit au chapitre des chromates de sesquioxyde.

A) Etude des gaz dégagés. Après avoir pompé la majeure partie des gaz simplement adsorbés en laissant séjourner dans le vide de la trompe à mercure, pendant douze heures les produits étudiés, on chauffait lentement le four, notant en fonction de la température les pressions à l'intérieur de l'appareil. Nous avons constaté que dans les limites où nous faisions varier la vitesse d'échauffement, les courbes obtenues restaient identiques.

La courbe (I) a été obtenue lorsque les nacelles placées dans les extrémités froides du tube étaient vides.

La courbe (II) a été obtenue en présence d'anhydride phosphorique.

La courbe (III) a été obtenue en présence de potasse.

De l'étude des courbes (I) et (II) on déduit qu'après un long séjour dans un vide poussé, il ne reste adsorbé qu'une petite quantité de gaz et une assez forte proportion d'eau. Dans le cas (II) ou nous adsorbons l'eau au fur et à mesure de sa libération, le point d'inflexion observé sur (I) à 500° s'est accentué. Pour un poids 5 g. 43 de sesquioxyde nous avons recueilli un volume de gaz ramené à 0° et sous la pression de 760° mm. était de 12 cm³ 2 dont 10,5 adsorbable par la

potasse et 1,2 par l'acide pyrogallique et la potasse, dans une autre expérience pour 4,95 nous avons recueilli 11 cm³ 5

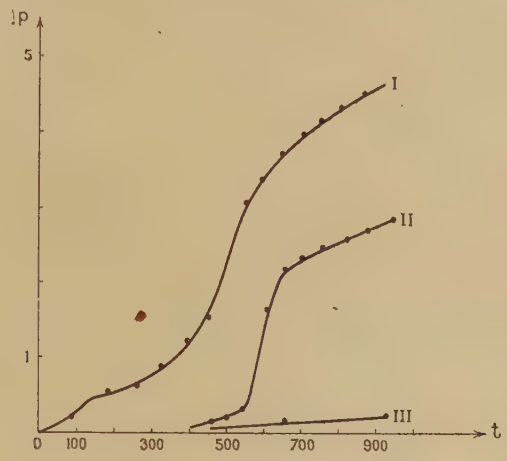

Fig. 18.

(1) Calcination de 6 g. 7 de Cr^2O^3 dans le vide.
(2) En présence de P^2O^5.
(3) En présence de KOH.

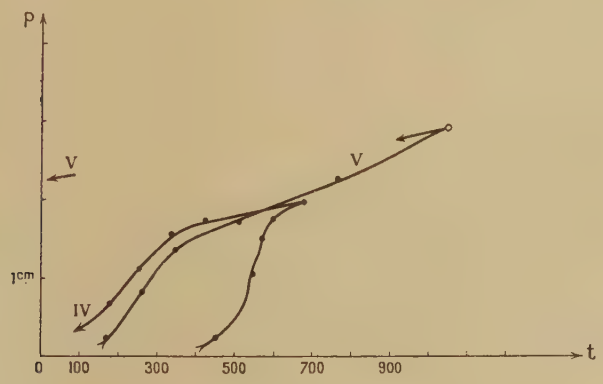

Fig. 19.

(4) Calcination à 200° de 6 g. 7 de Cr^2O^3 dans le vide et refroidissement à 0° en présence de P^2O^5.
(5) Deuxième calcination et recuit à 1 100° et deuxième refroidissement.

dont 10,4 absorbable par la potasse sur cette solution nous avons vérifié par la baryte puis par l'acide azotique, que le gaz absorbé était du gaz carbonique.

Nous avons alors répété les mêmes expériences en présence de potasse, la courbe obtenue est approximativement droite, on ne remarque plus d'inflexion à 500°, ce qui nous amène à supposer que c'est à cette température que se dégageait principalement l'acide carbonique. De 6 g. 33 de sesquioxyde nous avons retiré 1 cm³ 1 dont 0,7 ont été absorbé par la potasse et l'acide pyrogallique.

B) Adsorption des gaz. Si au cours de la calcination des gaz en présence d'anhydride phosphorique, on a soin de ne pas dépasser la température de 800°, on observe une réadsorption (IV) à la température ordinaire, cette adsorption est complète, une nouvelle calcination libérera à nouveau les gaz, on remarque alors que la courbe obtenue (V) n'est pas analogue à (II) mais au contraire analogue à (IV). Si après refroidissement complet, nous sortons du four la nacelle pour humecter d'eau l'oxyde on observe après dessiccation que le dégagement de gaz se fait suivant (I).

C) Calcination à température élevée. Si nous poussons la calcination au-dessus de 900°, et si nous maintenons nos oxydes au voisinage de cette température pendant plusieurs heures, on n'observe plus au refroidissement qu'une faible réadsorption de longs recuits annihilant complètement cette propriété.

Nous distinguerons donc deux processus différents de libération des gaz, dans le premier les gaz sont retenus par l'eau, soit dissout, soit occlus, dans les édifices granulaires cimentés par cette eau ; en absence d'eau le dégagement comme l'adsorption sont une fonction presque linéaire, et réversible entre 0 et 400°. D'un très grand nombre d'expériences, nous avons aussi conclu que le départ brusque de l'eau et des gaz se fait pour une pression donnée à une température sensiblement constante (chaque oxyde ayant évidemment une tempé-

rature propre où ce départ s'effectue). D'essais faits sur de nombreux corps comme la silice, l'alumine, le kaolin, etc..., nous avons toujours constaté une forte proportion d'acide carbonique dans les gaz dégagés (1).

Il est nécessaire de remarquer que ces phénomènes d'occlusions sont, par rapport aux phénomènes d'absorption, très faibles, dans le cas particulier qui nous intéresse, le poids de gaz occlus est environ les 5 millièmes de la masse totale.

Ces résultats ont été confirmés, par l'analyse thermique, sur la courbe (XXVI), dès la température ordinaire on note le départ d'eau et de gaz adsorbés, vers 700°, en *a*, on note une deuxième anomalie endothermique, devant correspondre à la destruction des agglomérats par élimination de l'eau d'interposition et des gaz occlus.

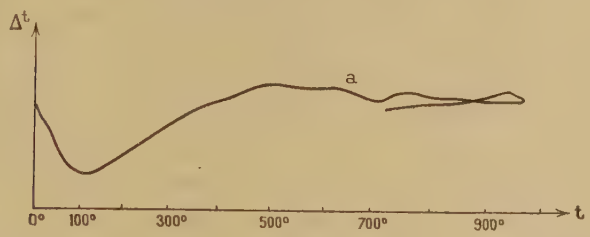

Fig. 20.

XXVI. *a*) départ de l'eau d'interposition au cours de la calcination de Cr^2O^3.

La facilité avec laquelle l'eau rassemble les grains qui n'ont pas été calcinés à trop haute température nous montre l'utilité de se servir d'un liquide anhydre dans nos mesures de densité de poudres.

Nous comprendrons aussi maintenant pourquoi il est utile de calciner longuement à haute température le sesquioxyde de chrome qui doit servir comme corps étalon dans nos analyses thermiques (2).

(1) Il y aurait lieu de tenir compte de ces observations dans le cas d'analyses précises, détermination de poids atomiques par exemple.

(2) Chapitre I, page 3.

Hypothèse sur le magnétisme des poudres. — Maurain [1] étudiant le ferromagnétisme, de dépôts galvaniques de fer et de nickel, avait observé qu'avant d'atteindre une certaine épaisseur les dépôts très fins formés possèdent des propriétés particulières, ils ne suivent pas les lois de proportionnalités qu'on observe par la suite, suivant les corps étudiés les valeurs mesurées peuvent être supérieures ou inférieures, à celles calculées d'après nos connaissances sur des blocs homogènes. De récents travaux, d'Ingersoll et de Sorensen semblent prouver que lorsqu'on atteint une certaine finesse dans les produits étudiés les lois de la physique ordinaire ne s'appliquent plus.

M. Maurain [2] suppose : « que les molécules d'un corps solide sont aussi bien que celles d'un liquide, soumises aux actions des molécules voisines comprises dans la sphère d'action moléculaire, et les couches superficielles d'un solide, comme celles d'un liquide ne sont pas dans les mêmes conditions que les couches profondes. Il y a ainsi à la surface d'un corps solide, une couche de passage où les propriétés physiques peuvent présenter des variations par rapport aux propriétés de la même substance en masse ».

Nous avons cru pouvoir donner une explication analogue aux anomalies observées dans les mesures de susceptibilité magnétique des sesquioxydes de fer et de chrome (fig. 17).

La susceptibilité magnétique d'une masse de sesquioxyde de fer formé de gros grains serait plus forte que la susceptibilité de la même masse formée de grains fins ; dans le cas de l'oxyde de chrome, les anomalies seraient identiques, mais de sens inverse. Les gros grains obtenus par agglomérations par l'eau de grains élémentaires fins auraient les mêmes propriétés, à ce point de vue, que ceux obtenus par syncristallisation dans un four à haute température.

---

(1) *J. de Physique* (4), t. I, p. 151, 1902.
(2) *Les états physiques de la matière*, Ed. F. Alcan.

Toutefois il faut noter que les expériences de M. Maurain, s'appliquent à des corps ferro-magnétiques, tandis que nos mesures se rapportent à des corps paramagnétiques ; pourtant si dans ce domaine, l'hypothèse faite n'était point valable, il n'en resterait pas moins que les oxydes préparés dans les conditions précisées plus haut, ainsi que ceux préparés par les méthodes indiquées par R. Wallach, possèdent dans la variété allotropique stable des anomalies magnétiques, qu'il ne nous a pas été permis d'attribuer à des actions chimiques, ces anomalies sont concomitantes à des variations de couleurs, de densité apparente, de densité mesurable, de pouvoir adsorbant.

Application. — Nous avons supposé dans un précédent chapitre que le vert Guignet était du sesquioxyde de chrome stable, sous un état très divisé, les mesures magnétiques semblent confirmer cette hypothèse.

Un gramme de l'oxyde vert-olive ordinaire, lavé et calciné plusieurs heures, à 1000° a donné à la balance Curie, une déviation de 326 divisions.

Un gramme de vert Guignet, a donné dans les mêmes conditions une déviation de 645 divisions. Si on suppose que cette déviation est due uniquement à l'oxyde de chrome et que l'on considère celle due au 16 o/o d'eau et de gaz, comme négligeable la déviation due à un échantillon de vert Guignet, serait de 768 divisions ;

La calcination à l'air vers 700° du vert Guignet, donnant rapidement un oxyde vert-olive, sous un état relativement très fin, la déviation pour un gramme de ce produit, était de 346 divisions.

(Nous avons vérifié que le vert Guignet, qui a servi à ces expériences ne contenait ni B^2O^3 ni oxyde de fer).

L'oxyde de la calcination du vert Guignet, avait pour densité 4,44 la densité observée sur le vert Guignet était de 3,2.

La méthode de préparation, d'un oxyde fin au sein d'une

masse fondue nous a paru être une méthode très générale. Burgess et Holt [1] ont montré que l'acide borique ne réagissait pas sur les oxydes de chrome, fer... Ainsi nous avons calciné des mélanges d'acide borique avec du nitrate et du sulfate, aux basses températures on obtient des oxydes rouges vifs, à 1000° il se forme déjà le produit violet.

Couleur des oxydes. – Les théories actuelles de la couleur des corps se basant principalement sur des expériences de chimie organique attribuent plus spécialement la couleur à la fonction chimique. En chimie minérale, on connaît des variations de couleur qui suivent les transformations allotropiques, dans le cas qui nous a préoccupé au cours des premiers chapitres les oxydes broyés dans les mêmes conditions entre deux verres rodés montrant les différences notables ainsi : $Fe^2O_\alpha{}^3$ est brun, $Fe^2O_\beta{}^3$ est rouge ; $Cr^2O_\alpha{}^3$ est bleu et $Cr^2O_\beta{}^3$ est vert.

Mais nous avons dit que pour une même variété d'oxyde stable des échantillons d'oxyde de fer calcinés ont gardé leur couleur rouge vif, jusque vers 700° ; après recuit à cette température on obtient des corps d'abord violets puis de plus en plus sombres ; à 900° on a un produit noir, qui pulvérisé au broyeur à billes, ou écrasé par petites quantités entre deux plaques de verre rodées, redevient de l'oxyde rouge [2].

---

[1] Burgess et Holt, *Proc. Chem. Society*, 19, 921, 1903.

[2] Toutefois un oxyde rouge que nous avons obtenu très fin au sein de l'acide borique, est devenu noir au cours d'une très courte calcination à l'air libre à 650°, la susceptibilité magnétique étant restée constante.

Il semble donc que la théorie de Wöhler faisant dépendre la couleur de ces poudres, uniquement de la grosseur des grains est insuffisante.

CONCLUSIONS

I. — Nos analyses thermiques sur les oxydes précipités ont montré, qu'au cours de la calcination, les transformations avec dégagement de chaleur sont des faits exceptionnels ; nous les avons seulement rencontré avec les sesquioxydes de fer et de chrome et l'oxyde de zinc. Il ne nous est pas possible d'admettre avec Böhm que ce dégagement de chaleur est dû au simple passage de l'état amorphe à l'état cristallin : l'alumine, la zircone, la silice précipitées à froid, qui sont amorphes ne donnent lieu à aucun phénomène exothermique.

En résumé : $Fe^2O_\alpha{}^3$ cristallisé devient rapidement à 400° du $Fe^2O_\beta{}^3$ également cristallisé.

$Cr^2O_\alpha{}^3$ amorphe bleu, se tranforme rapidement dans le vide à 700° en $Cr^2O_\beta{}^3$ vert cristallisé.

ZnO_α cristallisé passe, à 500°, à l'état de ZnO_β cristallisé.

II. — L'analyse thermique nous a apporté de nouveaux faits permettant de comparer certains hydrates d'alumine naturels à ceux préparés au laboratoire.

L'hydrargylite, hydrate d'alumine à $3H^2O$, et l'hydrate précipité à froid se décomposent tous deux à 50°. L'hydrate à $2H^2O$ qui se prépare par précipitation à l'ébullition, se décompose à 200°. La bauxite, hydrate naturel à $1H^2O$, se décompose à 500°. Enfin l'oxydation de l'amalgame d'aluminium donne naissance à de l'alumine chimiquement anhydre.

III. — L'analyse thermique a montré que le vert Guignet n'est pas un hydrate : c'est du sesquioxyde de chrome stable

très divisé ; chauffé dans l'hydrogène, il conserve sa couleur vert-émeraude ; traité par l'acide chromique, ou oxydé à l'air, il donne naissance à du chromate de chrome, $Cr^5O_\beta{}^9$.

IV. — L'oxydation du sesquioxyde de chrome α conduit à un produit de formule CrO^2 dont l'hydrolyse donne un chromate $Cr^5O_\alpha{}^9$. En recuisant le $Cr^5O_\alpha{}^9$ entre 350° et 400° on obtient un mélange de $Cr^5O_\beta{}^9$ et de $Cr^2O_\beta{}^3$. A 450°, cette réaction se fait instantanément avec grand dégagement de chaleur, c'est elle qui provoque la transformation à l'air à 450° du $Cr^2O_\alpha{}^3$ en $Cr^2O_\beta{}^3$.

Il existerait deux formes de Cr^5O^9 que l'on obtiendrait respectivement par oxydation de chacune des deux formes de sesquioxyde de chrome.

V. — L'oxyde de chrome ferro-magnétique, dont la susceptibilité moyenne entre 0 et 200 gauss est de $\chi = 6,6 \times 10^{-2}$ (sensiblement égale à celle de la magnétite) aurait pour formule Cr^5O^9 et semble être un état instable entre $Cr^5O_\alpha{}^9$ et $Cr^5O_\beta{}^9$.

VI. — La susceptibilité du sesquioxyde de fer β reste constante depuis la température ordinaire jusque vers 600° [1], elle décroît alors brusquement, puis recommence à croître sensiblement vers 700°.

La susceptibilité de l'oxyde de chrome, constante de la température ordinaire jusqu'à 800°, augmente brusquement à cette température, passe par un maximum, pour diminuer après 900°.

La mesure de la densité apparente de ces oxydes, jointe à celle des volumes de gaz occlus ou adsorbés, montre que l'état d'agglomération se modifie de façon discontinue aux températures où nous observons des anomalies magnétiques.

---

[1] Il s'agit bien entendu de la température de calcination, la mesure se fait à la température ordinaire.

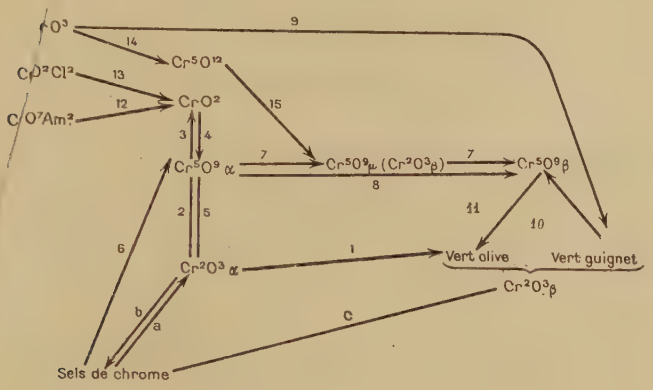

Fig. 21.

TABLEAU RÉSUMÉ DES RÉACTIONS D'OXYDATION DU Cr^2O^3 ET DE DÉCOMPOSITION DE CrO^3

1. — Dans le vide vers 700° avec grand dégagement de chaleur.
2. — Action de CrO^3 en solution chaude.
3. — Oxydation à l'air de $Cr^2O_\alpha{}^3$ ou de $Cr^5O_\alpha{}^9$ vers 250°.
4. — Hydrolyse par action de l'eau bouillante. Ou au-dessus de 350° se continue en (7) ou en (8) suivant la vitesse d'échauffement.
5. — Action des alcalis bouillants.
6. — Par les chromates neutres de potasse ou de soude à l'ébullition.
7. — Entre 350° et 410° par recuit prolongé.
8. — A 440° réaction brutale très exothermique.
9. — Au sein de l'acide borique vers 550°-600°.
10. — Par oxydation à l'air entre 180° et 450° ou par action de CrO^3.
11. — Vers 500-550°.
12. — Entre 180° et 200°.
13. — Entre 250° et 300° se continue facilement en (4) et (7) au contact de parois à 350°.
14. — Entre 250° et 300°.
15. — Entre 350° et 410°.

a. — Par les alcalis.
b. — Par les acides même à froid.
c. — Par l'acide sulfurique à l'ébullition.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 1

I. — ETUDE DES TRANSFORMATIONS OBSERVÉES PAR L'ANALYSE THERMIQUES SUR LES OXYDES PRÉCITÉS

Historique 3
L'analyse thermique 5
Les sesquioxydes de fer et de chrome 7
L'alumine, la silice et la zircone 8
L'oxyde de zinc. 10
Déplacement de la température d'incandescence du sesquioxyde de chrome précipité 10
Conclusion 11

Etude de la déshydratation des précipités 13
Historique 13
Etude à l'analyse thermique du système eau-alumine. 14
Conclusion 17

II. — L'OXYDATION DU SESQUIOXYDE DE CHROME PRÉCITÉ

Historique 19
Technique expérimentale 21
Les chromates précipités 22
L'oxydation du sesquioxyde précipité 23
Décomposition des chromates 26
Désoxydation de l'acide chromique et de ses dérivés . 30
Historique 30
Décomposition de l'acide chromique 31
Décomposition du bichromate d'ammoniaque . . . 32
Conséquence de la transformation $Cr^5O_\alpha{}^9$ — $Cr^5O_\beta{}^9$. 33

III. — LE VERT GUIGNET (OU SESQUIOXYDE DE CHROME VERT-ÉMERAUDE)

Historique 34
Le vert Guignet et son oxydation 35
Conclusion 37

IV. — L'oxyde magnétique de chrome

Historique 39
Étude magnétique. 41
Conclusion 47

V — Etude magnétique des formes stables des sesquioxydes de fer et chrome

Historique 48
Préparation des oxydes 49
Les mesures de susceptibilités magnétiques 50
Aspect extérieur des oxydes et densité apparente . . 52
Mesure de densité 53
Calcination des poudres dans le vide 56
Hypothèse sur le magnétisme des poudres 60
Application. 61
Couleur des poudres 62

VI. — Conclusion

Tableau résumé des réactions d'oxydation du Cr^2O^3 et de décomposition de CrO^3 65

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Ferromagnétisme et composition chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 avril 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.